Ueber die

Einwirkung der Molybdänsäure

auf

Kalium- und Natriumarseniate.

Ein Beitrag zur Kenntnis

der sogenannten

Arsenmolybdänsäuren und ihrer Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu vertheidigen

am 5. August 1892

von

Felix Mach

aus Tilsit in Ostpr.

Opponenten:

Cand. phil. Michaëlis.
Cand. phil. Loewy.
Cand. phil. Wirtz.

Berlin 1892.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Seinem hochverehrten Lehrer

Hrn. Privatdozenten Dr. C. Friedheim

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0050

Was bis jetzt über die Arsenmolybdänsäuren bekannt ist, sei in Folgendem kurz zusammengefasst:

Zuerst erwähnt Berzelius[1]) eine derartige Verbindung. Unter den Salzen, »in welchen«, wie Berzelius sagt, »Molybdänsäure Basis ist«, findet sich neben schwefelsaurer, phosphorsaurer, oxalsaurer, borsaurer, weinsaurer, bernsteinsaurer Molybdänsäure auch arseniksaure Molybdänsäure beschrieben, welche durch Digestion von feuchter Molybdänsäure in wässriger Arsensäure entsteht, analog den erstgenannten Verbindungen.

Hierbei bildet sich eine farblose Auflösung und ein citronengelbes, »basisches« Salz. »Die Auflösung krystallisiert, nachdem sie bis zur Syrupskonsistenz verdunstet worden ist. Weingeist zersetzt die Krystalle und scheidet einen weissen, flockigen Körper ab, welchen er gleichwohl späterhin auflöst. Während des Verdunstens wird die Auflösung blau und schiesst alsdann nicht mehr bei dem Eintrocknen an.«

Später erwähnte Sonnenschein[2]) in seiner Arbeit über einige molybdänsaure Salze und die Anwendung der Molybdänsäure zur Bestimmung der Phosphorsäure eine hierher gehörende Reaktion. Er untersuchte den bekannten, gelben Niederschlag, den molybdänsaures Ammon in phosphorsauren Salzen hervorbringt und sagt: »Bemerkenswert ist, dass bei erhöhter Temperatur (100°) die Arseniksäure ebenfalls in molybdänsaurem Ammon einen gelben Niederschlag verursacht, der in seinem Verhalten dem phosphorsäurehaltigen sehr ähnlich ist und ungefähr 7 pCt. Arseniksäure enthält. Da nun bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung durch Arseniksäure entsteht und die molybdänsaure Ammoniak-Magnesia ein leicht lösliches Doppelsalz ist, so kann man auch auf diese Weise das Arsen von Molybdän quantitativ scheiden. Man hat nur nötig, beide Metalle in die Säuren zu ver-

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. III, 1045.

[2]) Journ. für prakt. Chemie **53**, 339, hier im Auszug aus der Dissertation »De Molybdaeni avido eijusque vi in nonnulla corpora«.

wandeln, die ammoniakalische Lösung der letzteren durch Magnesia zu fällen und die arsensaure Ammoniak-Magnesia auf die gewöhnliche Weise zu bestimmen.«

Nach Struve[1]) enthält dasselbe Salz auch gegen 7 pCt. Arsensäure; er empfiehlt es zur Erkennung der Arsensäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und bezeichnet es als »Verbindung von fünffach molybdänsaurem Ammoniumoxyd, in welchem gegen 7 pCt. Arseniksäure vorhanden sind.«

Seligsohn[2]), ein Schüler Sonnenschein's, erhielt das gelbe Ammonsalz durch Zusatz von Salpetersäure zu einer kochenden, ammoniakalischen Lösung, welche etwas arseniksaures Natron und einen Ueberschuss von Molybdänsäure enthielt.

Sonnenschein und Struve hatten nur den Gehalt an As_2O_5 bestimmt, er fand darin:

$$87.67 \text{ pCt } \dddot{Mo},\ 6.31 \text{ pCt. } \dddot{As} \text{ und } 6.03 \text{ pCt. } \dot{N}H_4 + \dot{H}$$

und sagt: »Es ist schwierig aus diesem Resultate mit Bestimmtheit eine Formel abzuleiten. Die folgende Formel

$$(3\ \dot{N}H_4,\ \dddot{As}) + 6(\dot{H}_2,\ 4\ \dddot{Mo}),$$

welche ich für diese Verbindung aufzustellen versuchte, dient nur dazu, die Analogie dieser Verbindung mit der aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak bestehenden darzuthun.« Diese Formel giebt folgende Werte: 87.18 pCt. MoO_3, 5.97 pCt. As_2O_5, 4.05 pCt. $(NH_4)_2O$, 2.80 pCt. H_2O_2, welche, wie ersichtlich, ungefähr mit den gefundenen übereinstimmen.

Nach H. Seyberth[3]) entsteht, wenn eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden erhitzt wird, ein sich nach nach einiger Zeit absetzender, aus kleinen Krystallen bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$As_2Mo_7O_{29}H_6(NH_3)_2 + 4\ H_2O.$$

Die in heissem Wasser lösliche Verbindung liefere mit überschüssigem, salpetersaurem Silber einen hellgelben, mit Barytsalzen einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$As_2Mo_7O_{29}Ag_6 \text{ bezw.}$$
$$As_2Mo_7O_{29}Ba_3.$$

[1]) Journ. für prakt. Chemie 58, 493.

[2]) Ueber die Phosphormolybdänsäure, Inaug.-Dissertation Berlin 1856. — Journ. für prakt. Chemie 67, 470.

[3]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. VII, 391.

Die freie Säure gewann er sowohl durch direktes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure als auch durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Königswasser. Die Formel der auf ersterem Wege erhaltenen Säure ist

$$As_2Mo_7O_{29}H_6 + 11\,H_2O.$$

Auch bei der aus dem Ammoniaksalz dargestellten ist das Verhältnis von As zu Mo dasselbe.

Fast zu derselben Zeit (1874) veröffentlichte Debray[1]) eine Arbeit über zwei verschiedene Arsenmolybdänsäuren. Nach ihm ist die Formel des bekannten, gelben, arsenmolybdänsauren Ammons:

$$3\,(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 20\,MoO_3.$$

Aus diesem Salz erhielt er durch Zersetzung mit Königswasser und Eindunsten der Lösung eine in gelben, triklinen Prismen krystallisierende Säure

$$H_3AsO_4 . 10\,MoO + 12\,H_2O\ —$$

der Wassergehalt ist nach Debray wegen eines Gehalts an Salpetersäure fraglich — und eine farblose in rhombischen Prismen von der Formel

$$2\,H_3AsO_4 . 6\,MoO_3 + 13\,H_2O.$$

Aus der gelben Säure, die durch die Salpetersäure unter Abscheidung von Molybdänsäure und unter Bildung der an Arsensäure reicheren Verbindung zersetzt wird und daher in schlechter Ausbeute entsteht, und aus mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen von Kaliumsalzen entsteht nach Debray, analog den Phosphormolybdaten, ein gelbes, mikrokrystallinisches und unlösliches Salz von der Zusammensetzung $K_3AsO_4 . 10\,MoO_3$.

Die farblose Säure, die im Gegensatz zu der gelben nicht durch Salpetersäure zersetzt wird, giebt beim Neutralisieren mit Alkalien weisse, gelatinöse Niederschläge, die in Wasser schwer, in Säuren und Alkalien leicht löslich sind. Das Ammoniumsalz hat nach ihm die Formel $4\,(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + aq$.

Aus den gelatinösen Niederschlägen erhält er durch Auflösen derselben in der freien Säure gut krystallisierte, saure Salze, z. B.

$$(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 4\,H_2O$$

und $$Na_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 12\,H_2O.$$

Das Ammonsalz bildet sich auch, wenn man eine Lösung von käuflichem, molybdänsaurem Ammon in verdünnter Salpetersäure mit der berechneten Menge Arsensäure versetzt und längere Zeit auf 50—60° erwärmt, und das Natronsalz wird nach ihm auch durch

[1]) Compt. rend. 1874, 78, 1408 — Jahresber. 1874, 282.

Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit den berechneten Mengen Arsensäure und Molybdänsäure erhalten.

Gibbs[1]) macht in seinen ausgedehnten Untersuchungen über die »komplexen Säuren« die folgenden Angaben über »arsenio-molybdates«: Werden Lösungen von Ammoniumarseniat und saurem Ammoniummolybdat ($^7/_3$ Salz) gemischt, so fällt ein schön weisser, krystallinischer, in kaltem Wasser nahezu unlöslicher, in kochendem unter Trübung und in Ammoniak leicht und vollständig löslicher Niederschlag aus, dessen Analysen zu der Formel $16\,MoO_3$, As_2O_5, $5(NH_4)_2O$, $8\,H_2O$ führen.

Werden Kaliumarseniat und saures Kaliummolybdat mit einander vermischt, so entsteht ein ähnliches Salz. Eine Lösung von Arsensäure giebt in Lösungen des sauren Ammonium- oder Kaliummolybdats einen schönen, weissen, krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist und mit grossen Mengen siedenden Wassers eine trübe, leicht durch's Filter gehende Lösung bildet. Langes Kochen mit Salpetersäure greift die weissen Verbindungen nicht wesentlich an. Nach Gibbs ist die Existenz von Arseniomolybdaten mit As_2O_5 zu MoO_3 wie 1 zu 22 oder 1 zu 24 höchst wahrscheinlich.

Die widersprechenden Angaben in den Arbeiten Seyberth's und Debray's veranlassten Pufahl[2]) in seiner Dissertation über die Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze, dieselben eingehend zu untersuchen.

Zur Darstellung der freien Säure verfährt Pufahl nach einer zuerst von R. Finkener[3]) zur Darstellung der Phosphormolybdänsäuren angegebenen und von seinen Schülern[4]) weiter benutzten Methode, indem er normales Baryummolybdat in Gegenwart der an die Molybdänsäure zu bindenden, berechneten Menge Arsensäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt[5]).

Auf diese Weise stellt er zunächst eine farblose Arsenmolybdänsäure dar, deren Analyse und Verhalten ihn dazu führen, für sie die Formel $H_6\,As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 15\,H_2O$ anzunehmen, eine Säure, die sich als identisch mit der von Debray erhaltenen erwies.

Seine Versuche, auf diesem Wege auch eine Säure darzustellen, von der sich das bekannte, gelbe Ammonium- und Kaliumsalz $R_6As_2O_8$,

---

[1]) American Chem. Journ. III, 406.

[2]) Inaug.-Dissert., Berlin 1888.

[3]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XI, 1638.

[4]) Sprenger, Ueber Phosphorwolframsäure, Berlin 1880.
Fremery, Ueber Arsenwolframsäure und ihre Salze, Freiburg 1881.
Fernandez, Ueber Arsenvanadinsäuren, Halle 1886.

[5]) Dies Verfahren erwies sich bedeutend vorteilhafter als das von Debray angegebene, nach welchem die freie Säure durch Zersetzung eines Gemenges von käuflichem Ammoniummolybdat und der berechneten Menge Arsensäure mittelst Königswasser gewonnen wird.

$24\,MoO_3 + 12\,H_2O$ (R für NH_4 und K) ableiten liesse, hatten keinen direkten Erfolg, führten ihn aber zu der Entdeckung einer bis dahin unbekannten, roten Arsenmolybdänsäure, deren Zusammensetzung nach ihm die empirische Formel As_2O_5, $18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ entspricht[1]).

Beide Säuren zeigen in ihren Salzen eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, beide verhalten sich gegen viele Reagentien ganz gleich, nur unterscheidet sich die rote Säure von der farblosen durch grosse Zersetzlichkeit. Oft schon von selbst, sehr leicht durch verdünnte Säuren tritt ein Zerfall in As_2O_5, $6\,MoO_3 + 18\,H_2O$ und MoO_3 ein. Ueberschüssige Alkalien und Alkalikarbonate zersetzen beide Säuren leicht.

Pufahl stellt von beiden eine grosse Reihe von Salzen dar, die er meistens durch Eintragen der berechneten Menge der Oxyde oder Karbonate in die warme Lösung der Säure oder auch durch mehrmaliges Eindampfen der Nitrate oder Acetate in berechneter Menge mit der verdünnten Lösung der Säure erhält.

Von Salzen der farblosen Säure beschreibt er:

$Ag_6As_2O_8$, $6\,MoO_3 + x$ aq,
$Na_2H_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 10$ aq,
$Na_6As_2O_8$, $6\,MoO_3 + x$ aq,
$K_2H_4As_2$, $6\,MoO_3 + 3$ aq,
$K_6As_2O_8$, $6\,MoO_3 + x$ aq,
$Li_2H_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 12$ aq,
$(NH_4)_2H_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 2$ aq,
$CaH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 8$ aq,
$SrH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 8$ aq,
$BaH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 8$ aq,
$CuH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 15$ aq,
$MgH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$MnH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$ZnH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$CdH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$CoH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$NiH_4As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 11$ aq,
$\left(\frac{Co\,.\,Ni}{2}\right)H_4As_2O_8$,, $6\,MoO_3 + 11$ aq.

[1]) Beide Säuren krystallisieren unter geeigneten Bedingungen mit anderm Wassergehalt und andern Krystallformen. So erhält er von der farblosen Säure eine ebenfalls farblose Modifikation $H_6As_2O_8$, $6\,MoO_3 + 7\,H_2O$, wenn sie sich aus starker Salpetersäure ausscheidet, und von der roten Säure ein wasserreicheres, in gelben triklinen Krystallen auftretendes Produkt As_2O_5, $18\,MoO_3 + 38\,H_2O$, das sich aus der Mutterlauge bei einer 8° C. nicht übersteigenden Temperatur ausscheidet, doch ebenso wie das zweite Hydrat der farblosen Säure, leicht in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Das von Debray beschriebene, gelatinöse Ammoniumsalz $4(NH_4)_2O$, As_2O_5, $6\,MoO_3 + aq$ konnte Pufahl ebenso wie die nach Seyberth 7 Moleküle MoO_3 auf 1 Molekül As_2O_5 enthaltende, farblose Säure nicht erhalten. Der abweichende Molybdänsäuregehalt ist nach ihm durch fehlerhafte Methoden Seyberth's zu erklären, und die Säure aller Wahrscheinlichkeit nach mit der von Debray und ihm erhaltenen Säure identisch.

Von der roten Säure As_2O_5, $18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ beschreibt Pufahl folgende Reihe von Salzen:

$6\,Ag_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 22$ aq,
$3\,Na_2O\,3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 21$ aq,
K_2O, $5\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 21$ aq,
$3\,K_2O$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 25$ aq,
$3\,Li_2O$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 31$ aq,
$2(NH_4)_2O$, $4\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 13$ aq,
$7\,Ag_2O$, $5\,H_2O$, $2\,As_2O_5$, $36\,MoO_3 + 25$ aq,
$6\,Tl_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + x$ aq,
$3\,Tl_2O$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 3$ aq,
$3\,CaO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 29$ aq,
$3\,SrO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 29$ aq,
$3\,CuO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 34$ aq,
$3\,ZnO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 34$ aq,
$3\,NiO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 34$ aq,
$3\,CoO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 33$ aq,
$3\,MgO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 33$ aq,
$3\,MnO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 33$ aq,
$3\,CdO$, $3\,H_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3 + 33$ aq.

Das von Gibbs dargestellte Ammoniumsalz $16\,MoO_3$, As_2O_5, $5(NH_4)_2O$, $H_2O + 8$ aq ist nach Pufahl als ein Doppelsalz von vierfach molybdänsaurem Ammon und saurem Ammoniumarseniat aufzufassen. Die Darstellung der entsprechenden, freien Säure gelang nicht, doch erhielt er durch Eintragen einer Lösung der roten Arsenmolybdänsäure in wässriges Ammoniak, im Verhältnis von 6 Molekülen zu 1 Molekül Säure, ein ähnliches Ammoniumsalz, für dessen Zusammensetzung er die Formeln $5\,(NH_4)_2O$, As_2O_5, $16\,MoO_3 + 12\,H_2O$ oder $(NH_4)_2H_4As_2O_8$, $4\,[4\,MoO_3, (NH_4)_2O] + 10$ aq aufstellt.

Soweit die bereits vorhandenen Angaben.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim die Untersuchung von Verbindungen, die gleichzeitig Arsensäure und Molybdänsäure enthielten, von andern Gesichtspunkten in Angriff genommen. Friedheim hat eine Reihe

von Untersuchungen über die sogenannten komplexen Säuren[1]) in der Absicht unternommen, »dadurch etwas Klarheit in dem verwickelten Gebiet der zahlreichen, sogen. komplexen, anorganischen Verbindungen zu schaffen, dass man nicht, wie in den meisten einschlägigen Untersuchungen, den Schwerpunkt auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt und event. durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Konstitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versucht, sondern, dass man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung zu unterziehen habe, um mit Hülfe der beiden Faktoren: Bildungsweise und Zusammensetzung der Verbindungen, neue Anhaltspunkte zur Beurteilung zu gewinnen.«

Als besonders geeignet zur Lösung der vorliegenden Frage hat sich das Studium der Einwirkung einer Säure auf das Salz einer andern Säure erwiesen, denn wie zum Beispiel aus normalen Wolframiaten durch Salzsäure erst Parawolframiate und dann Metawolframiate entstehen, so musste auch bei der Bildung sogenannter komplexer Salze, z. B. der Kieselwolframiate Marignac's »zunächst ein Silikat des Natriums und saures Wolframiat entstehen und beide im weiteren Verlauf der Reaktion entweder unter Bildung des komplexen Salzes auf einander einwirken, oder es mussten ausser dem komplexen Salze noch ein oder mehrere saure Salze gebildet werden. »Geht man nun bei derartigen Untersuchungen von zwei Säuren aus, die beide ausser normalen Salzen saure Salze zu bilden im Stande sind, lässt man z. B. Vanadinsäure einmal auf normale, dann auf saure, schliesslich auf metawolframsaure Salze einwirken, so muss man, wenn die obige Ueberlegung richtig ist, zu ganz verschiedenen Endprodukten gelangen, denn die sich bildenden Zwischenprodukte müssen ja verschiedene sein.«

»Diese Methode der Untersuchung wird sich zwar überall, aber am leichtesten dann anwenden lassen, wenn die beiden Säuren unlöslich, die Salze derselben jedoch löslich und die verschiedenen Sättigungsstufen derselben gut untersucht sind.«

In der vorliegenden Arbeit ist die Einwirkung der Molybdänsäure auf Kalium- und Natriumarseniate in diesem Sinne untersucht worden.

---

[1]) Friedheim, die Wolframvanadate, Ber. XXIII, 1505. Friedheim und Szamatolski, Ueber die sogenannte Phosphorvanadinsäure und ihre Salze, Ibid., 1530. Friedheim und Schmitz-Dumont, die sogenannten Arsenvanadinsäuren und ihre Salze, Ibid. 2600. Friedheim und Liebert, die sog. molybdänvanadinsauren Salze, Ber. XXIV, 1173.

Dem experimentellen Teil sei zunächst eine kurze Uebersicht der in Betracht kommenden, analytischen Methoden vorausgeschickt:

Angewandte analytische Methoden.

Die Trennung der Arsensäure von der Molybdänsäure geschieht am besten und sichersten, wenn das Salz, falls es sich um die Analyse der Alkaliverbindungen handelt, bezw. die freie Säure mit Ammoniak übersättigt und nach vollständiger Lösung mit überschüssiger Magnesia-Mischung versetzt wird. Schon Sonnenschein giebt diesen Weg an (loc. cit.).

Der zunächst entstehende Niederschlag enthält allerdings noch deutliche Mengen Molybdänsäure; lässt man ihn jedoch 48 Stunden stehen, filtriert, löst ihn in wenig heisser, verdünnter Salpetersäure und fällt ihn dann nochmals mit Ammoniak unter Zusatz von wenig Magnesia-Mischung, so enthält das aus dem Niederschlag gewonnene Magnesiumpyroarseniat nur in der seltensten Fällen noch Spuren von Molybdän. Die zweite Fällung muss mindestens noch 24 Stunden stehen; filtriert man sie früher, so scheidet das Filtrat wenn auch nur geringe Mengen von arsensaurer Ammoniak-Magnesia aus.

Der Niederschlag wird mit kaltem, Ammoniak und Alkohol haltendem Wasser, bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen.

Bei der Ueberführung in Magnesiumpyroarseniat wurde, um das Filtrum zu eliminieren, der feuchte Niederschlag mit heissem Wasser in einen gewogenen Porzellantiegel gespült, der dem Becherglase und dem Filtrum anhaftende Rest mit heisser Salpetersäure in einen zweiten Porzellantiegel gebracht und beide Tiegel auf dem Wasserbade eingedampft und getrocknet. Sie werden sodann auf dem Finkener'schen Turm bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt und schliesslich auf dem Sechsbrenner unbedeckt geglüht. Nach dem Erkalten im Schwefelsäure-Exsikkator werden die Tiegel bedeckt gewogen und zur Erzielung eines konstanten Gewichts nochmals geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Molybdänsäuregehalts wurden verschiedene Methoden eingeschlagen, doch bot die Ueberführung des Molybdäns in eine reine, konstante Zusammensetzung aufweisende Verbindung so grosse Schwierigkeiten und lieferte so wenig übereinstimmende Resultate, dass von einer direkten Bestimmung der Molybdänsäure Abstand genommen und eine Bestimmung aus der Differenz vorgezogen wurde, zumal da die übrigen Bestandtheile der untersuchten Verbindungen sich mit hinreichender Schärfe und Genauigkeit bestimmen liessen.

Die von Pufahl angewandte Methode, nach welcher der mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhaltene Niederschlag der beiden

Säuren im Wasserstoffstrom zu metallischem Molybdän reduziert wird, zeigte in so fern Mängel, als auch bei ganz vorsichtig eingeleiteter Reduktion häufig ein nicht unbeträchtlicher Theil des Molybdäns an die oberen Theile des Reduktionsrohres sublimierte, und andrerseits bei nicht genügend hohem Gasdruck das Molybdän nicht völlig in Metall übergeführt werden konnte.

Die Wasserbestimmung geschah stets nach der von Gibbs empfohlenen Methode, die sehr genaue Resultate lieferte: Die abgewogene Menge Substanz wurde in einem Platintiegel mit der fünf- bis zehnfachen Menge vorher getrockneten und für sich gewogenen normalen Natriumwolframiats überschüttet und der bedeckte Tiegel allmählich auf dem Einbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Sobald die Masse eine ruhig fliessende Schmelze bildet, setzt man den Tiegel auf einen Amboss und verteilt, um Ausbeulung des Tiegels zu vermeiden, die Schmelze möglichst über die Tiegelwandung. Der Tiegel muss noch warm in den Schwefelsäureexsikkator gesetzt und bedeckt gewogen werden, da die Schmelze ausserordentlich hygroskopisch ist. Eine Wiederholung des Schmelzens ist unerlässlich, lieferte jedoch meistenteils konstantes Gewicht. Der Verlust der Substanz an Gewicht ist dann der Wassergehalt. Reduktion oder Verflüchtigung von Substanz wurde bei diesem Verfahren nie beobachtet.

Das normale Natriumwolframiat stellt man praktisch auf folgende Weise dar: Käufliches, umkrystallisiertes, wolframsaures Natron wird in einem Platintiegel geschmolzen, in die ruhig fliessende Schmelze ausgeglühte Wolframsäure in kleinen Portionen eingetragen, bis ein Entweichen von Kohlensäure nicht mehr zu konstatieren ist. Die Schmelze wird sodann in eine Platinschale ausgegossen, noch warm in einer Reibschale möglichst fein zerstossen und in einer gut schliessenden Flasche aufgehoben. Die Abwesenheit von Kohlensäure wurde stets in einer besonderen Probe durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge Wolframsäure festgestellt.

Von Basen kamen bei vorliegender Arbeit nur die Alkalioxyde in Betracht.

Kali und Ammoniak wurden beide, ersteres aus der salzsauren Lösung der Substanz, letzteres nach vorheriger Destillation mit Natronlauge und Auffangen in Salzsäure, durch Ueberführung in Kalium- bezw. Ammoniumplatinchlorid bestimmt.

Das aus dem Kaliumplatinchlorid resultierende Platin enthält infolge der reduzierenden Wirkungen des Alkohols niedere Oxyde des Molybdäns und muss daher durch wiederholtes Digerieren mit Salpetersäure und Auslaugen mit Ammoniak zu konstantem Gewicht gebracht werden.

Die Natronbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt. In die möglichst konzentrierte, wässrige Lösung der Substanz wurde auf

dem siedenden Wasserbade eine mit wenigen Tropfen Salpetersäure versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul allmählich eingetragen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach Zusatz einer zur Neutralisation genügenden Menge feuchten Quecksilberoxyds wird die Schale 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem völligen Erkalten der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser, dem einige Tropfen des Fällungsmittels zugesetzt sind, ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Schwefelsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und in einer gewogenen Platinschale durch wiederholtes Erhitzen in einer trockenes Ammoniakgas enthaltenden Atmosphäre in normales, schwefelsaures Natron übergeführt. Sämtliche Reagentien müssen bei diesem Verfahren von äusserster Reinheit sein, da sich alle fixen Rückstände im schwefelsauren Natron wiederfinden. Zuweilen fanden sich demselben geringe Mengen Eisen, sogar Kalk beigemengt, die dann nach dem Lösen des schwefelsauren Natrons durch Ammoniak bezw. oxalsaures Ammon ausgefällt und von dem Gewicht des gefundenen schwefelsauren Natrons in Abzug gebracht wurden.

Experimenteller Theil.

Erster Abschnitt.

Betrachtet man die Formeln der oben beschriebenen Verbindungen, so sieht man, dass in der Hexareihe, — wie im folgenden die Verbindungen, in denen sich Arsensäure zu Molybdänsäure wie 1 zu 6 verhält, genannt werden mögen, — solche vorwalten, in denen ein Molekül Basis vorhanden ist, deren Formel sich also schreiben liesse R_2O, $2H_2O$, As_2O_5, $6MoO_3 + x$ aq oder RH_2AsO_4, $3MoO_3 + \frac{x}{2}$ aq, und auch in der Achtzehnreihe findet sich eine entsprechende Verbindung:

$$K_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5,\ 18MoO_3 + 24\ aq$$

oder

$$KH_2AsO_4,\ 9MoO_3 + 12\ aq.$$

Ohne dass hier darauf eingegangen werden möge, wie diese Verbindungen ihrer Konstitution nach aufzufassen seien, sieht man doch ohne Weiteres, dass in gewissem Sinne einmal drei, dass andere Mal neun Moleküle Molybdänsäure zu saurem Kaliumarseniat addirt erscheinen, welche Betrachtungsweise zunächst dazu führte,

A. die Einwirkung von Molybdänsäure auf Monokaliumarseniat

zu untersuchen.

Das Monokaliumarseniat wird von den drei Kalisalzen der Arsensäure am leichtesten krystallisiert erhalten. Während die Verbindung K_2HAsO_4 nicht krystallisiert, das Salz K_3AsO_4 erst aus syrupöser Lösung erhalten wird, bildet jenes sich leicht durch Neutralisiren von H_3AsO_4 mit K_2CO_3 oder KOH und kann durch wiederholte, gestörte Krystallisation äusserst rein erhalten werden. Die zur Verwendung kommende Molybdänsäure muss äusserst fein gepulvert sein. Das käufliche acidum molybdaenicum puriss. ist häufig, wenn es ammoniakfrei ist, wie dies für die beabsichtigten Versuche unbedingt erforderlich, stark erhitzt und dann zum Theil krystallinisch geworden. Eine derartige Säure ist selbst nach tagelangem Kochen nicht in Lösung zu bringen, vielmehr kann nur eine solche verwendet werden, die bei möglichst niederer Temperatur (ungefähr 340°) ammoniakfrei gemacht ist, deren Reinheit wie folgt konstatirt wird: die Prüfung auf NH_3

erfolgt durch Lösen von ca. 5 g in Kalilauge und Zusatz von Nessler'schem Reagenz, diejenigen auf andere Verunreinigungen durch Sublimation im Luftstrom, wobei die verwendete Säure sich vollständig verflüchtigte.

Alle Kochversuche wurden in Platingefässen vorgenommen.

I. Absättigung von $K H_2 As O_4$ mit $Mo O_3$.

Kocht man eine Lösung von $K H_2 As O_4$ mit $Mo O_3$, so löst sich dieselbe zunächst leicht auf, wobei die Lösung farblos bleibt. Allmählich nimmt dieselbe jedoch einen gelblichen Farbton an, die leichte Löslichkeit der Molybdänsäure lässt nach, und es bedarf fortgesetzten Kochens unter Eintragung sehr kleiner Mengen der Säure, um schliesslich zu einem Punkte zu gelangen, wo keine Aufnahme der Säure mehr einzutreten scheint.

Die hierbei durch den Staub der Luft, wohl auch durch die reduzierenden Flammengase hervorgerufene, dunkelgrüne bis grünblaue Färbung der Lösung — eine Eigenschaft der sauren Molybdate, die bereits Berzelius erwähnt — wird darauf durch Kochen mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd beseitigt und die nun intensiv gelbe Lösung über Schwefelsäure fraktioniert krystallisiert.

Es schieden sich zunächst eine Reihe von Anschüssen — neun — weisser, stark glänzender, sehr kleiner Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit und auf Thon getrocknet wurden. Unter dem Mikroskop erschienen sie teils würfelförmig, meistenteils oktaëdrisch.

I. Anschuss: Es gaben:

0.9387 g	Substanz	0.1436 g K_2SO_4 = 8.26 pCt. K_2O		
0.7547 g	»	0.1169 g K_2SO_4 = 8.36 » K_2O	= 8.21 pCt. K_2O, im Mittel,	
0.2450 g	»	0.0408 g Pt = 8.02 » K_2O		
0.5005 g	»	0.1185 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.56 pCt.	As_2O_5,
1.0815 g	»	0.0757 g Glühverlust	= 7.00 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 67.23 »	MoO_3.
			100.00	

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.0875 : 0.0764 : 0.4668 : 0.3888$$
$$= 1.15 : 1 : 6.11 : 5.08.$$

III. Anschuss:

			im Mittel:	
0.6894 g	ergaben	0.1083 g Pt	= 7.57 pCt.	K_2O,
0.5162 g	»	0.1303 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.72 pCt. As_2O_5	= 18.54 »	As_2O_5,
1.0861 g	»	0.2688 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.36 » As_2O_5		
1.0183 g	»	0.0680 g Glühverlust	= 6.67 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 67.22 «	MoO_3.
			100.00	

Das Verhältnis ist also:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.0805 : 0.0806 : 0.4668 : 0.3705$$
$$= 1 : 1.00 : 5.79 : 4.60.$$

VIII. Anschuss: Es gaben:

0.7472 g Substanz 0.1209 g Pt = 7.79 pCt. K_2O,
0.5443 g » 0.1318 g $Mg_2As_2O_7$ = 17.96 » As_2O_5.

Also verhält sich:

$$K_2O : As_2O_5.$$
$$= 0.0828 : 0.0780$$
$$= 1.06 : 1.$$

Es lag also zweifelsohne die Verbindung K_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 5 H_2O vor, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden			
		Anschuss I.	III.	VIII.	
K_2O	7.36	8.21	7.57	7.79	pCt.
As_2O_5	18.00	17.56	18.54	17.96	»
MoO_3	67.60	67.23	67.22	—	»
H_2O	7.04	7.06	6.67	—	»

Aber die erhaltenen Anschüsse konnten durch die beschriebenen Operationen noch nicht vollständig rein erhalten werden. Daher wurden sämtliche Anschüsse aus siedendem Wasser umkrystallisiert und der aus der schwach gelblich gefärbten Lösung erhaltene, erste Anschuss nach sorgfältigem Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers und Trocknen auf porösem Thon analysiert.

Es ergaben:

0.7151 g Substanz 0.1075 g Pt = 7.24 pCt. K_2O,
0.6159 g » 0.1538 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.52 » As_2O_5,
1.0297 g » 0.0708 g Glühverlust = 6.87 » H_2O,
Differenz als MoO_3 = 67.37 » MoO_3.
100.00

Demgemäss ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.0770 : 0.0805 : 0.4678 : 0.3816$$
$$= 1 : 1.04 : 6.06 : 4.95.$$

Das erste bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf KH_2AsO_4 erhaltene Produkt ist also identisch mit dem von Pufahl auf ganz anderem Wege (s. oben) erhaltenen Salze.

Die erhaltene Mutterlauge lässt sich bis zur Syrupskonsistenz konzentrieren, bis sich vereinzelte, farblose, quarzähnliche und dann gelbe, rhomboëdrische Krystalle ausscheiden, während schliesslich eine undeutlich krystallinische, grüne Masse zurückbleibt.

Die Analyse der hexagonalen, farblosen, zwischen Fliesspapier durch Pressen gereinigten und getrockneten Krystalle ergab aus:

0.8155 g Substanz	0.1318 g Pt	=	7.79 pCt.	K_2O,
0.6910 g »	0.0621 g $Mg_2As_2O_7$	=	6.66 »	As_2O_5,
0.4483 g »	0.0603 g Glühverlust	=	13.45 «	H_2O,
	Differenz als MoO_3	=	72.10 «	MoO_3.
			100.00	

Das Verhältnis ist also:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.0829 : 0.0289 : 0.5007 : 0.7472$$
$$= 2.868 : 1 : 17.32 : 25.85.$$

Für die Formel $3\,K_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3$, $26\,H_2O$ berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 7.89 pCt. K_2O, 6.44 pCt. As_2O_5, 72.56 pCt. MoO_3, 13.10 pCt. H_2O.

Demgemäss bildet sich als zweites Produkt bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf KH_2AsO_4 das von Pufahl durch Zusatz von 1 Molekül K_2CO_3 zur wässrigen Lösung von 1 Molekül der rothen Arsenmolybdänsäure As_2O_5, $18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ erhaltene Salz.

Die Analyse der gelben, rhomboëdrischen Krystalle, welche durch Abtupfen mit Fliesspapier gereinigt wurden, führte zu folgenden Ergebnissen:

0.8076 g Subst.	0.0488 g Pt	=	2.91 pCt.	K_2O,
0.4974 g »	0.0485 g $Mg_2As_2O_7$ = 7.25 pCt. As_2O_5	=	7.06 »	As_2O_5,
0.8704 g »	0.0809 g $Mg_2As_2O_7$ = 6.89 » As_2O_5			
0.9916 g »	0.1334 g Glühverlust = 13.45 » H_2O	=	13.49 »	H_2O,
0.4278 g »	0.0579 g Glühverlust = 13.53 » H_2O			
	Differenz als MoO_3	=	76.54 »	MoO_3.
			100.00	

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.0309 : 0.0307 : 0.5315 : 0.7494$$
$$= 1.006 : 1 : 17.31 : 24.41.$$

Für die Formel K_2O, As_2O_5, $18\,MoO_3$, $25\,H_2O$ berechnet, ist die procentische Zusammensetzung 2.79 pCt. K_2O, 6.79 pCt. As_2O_5, 77.00 MoO_3, 13.37 pCt. H_2O.

Es entsteht also als drittes Produkt das von Pufahl ebenfalls durch Eintragung von K_2CO_3 in die wässrige Lösung der Säure As_2O_5, $18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ (im Verhältnis von 1 Molekül zu 1 Molekül Säure) gewonnene Salz.

Die schliesslich verbleibende, zu einer dunkelgrünen Masse — infolge eingetretener Reduktion — erstarrte Mutterlauge enthält grosse

Mengen Molybdänsäure neben Arsensäure. In ihr ist, wie später nachgewiesen wird, die rote Säure As_2O_5, $18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ vorhanden.

Dass in der Mutterlauge eine an Molybdänsäure sehr reiche Verbindung vorhanden war, ergiebt sich schon aus den oben mitgetheilten Resultaten:

Aus $y\,(K_2O, As_2O_5) + x\,MoO_3$ scheiden sich nacheinander aus:

$m\,(K_2O, As_2O_5\ 6\,MoO_3)$
$n\,(3\,K_2O, As_2O_5\ 18\,MoO_3)$
$o\,(K_2O, As_2O_5\ 18\,MoO_3)$.

Demgemäss muss freie Arsensäure oder falls MoO_3 auf As_2O_5 einwirkt, was, wie später gezeigt wird, der Fall ist, eine freie Arsenmolybdänsäure entstehen.

Um über diesen Punkt Aufklärung zu gewinnen, wurde festgestellt, in welchem Verhältnis Molybdänsäure und arsensaures Kali in der nach dem Kochen erhaltenen Lösung, bevor eine Krystallisation eintrat, stehen, und zu diesem Zweck eine beliebige Menge KH_2AsO_4 mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht, die Lösung vom Rückstande abfiltriert — derselbe lässt sich nicht auswaschen, da er trübe durchs Filter geht — und auf 500 ccm aufgefüllt.

Es ergaben 100 ccm nach dem Glühen und Schmelzen mit Na_2WO_4 einen Rückstand von 2.7141 g.

100 ccm ergaben 0.1927 g K_2SO_4 = 0.1041 g K_2O,
100 ccm » 0.3104 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2303 g As_2O_5,
25 ccm » 0.0776 g $Mg_2As_2O_7$,
also 0.3104 g.
Differenz als MoO_3 = 2.3798 g MoO_3.
2.7141 g

In der Lösung stehen also

$K_2O : As_2O_5 : MoO_3$ in dem Verhältnis:
0.00110 : 0.00100 : 0.016.52
= 1.1 : 1 : 16.52.

Es wurden also auf 1 Molekül KH_2AsO_4 ca. 8 Moleküle MoO_3 aufgenommen.

Dasselbe Verhältnis wurde erhalten, als arsensaures Kali mit Molybdänsäure im Verhältnis von 1 Molekül zu 24 Molekülen MoO_3 im verschlossenen Rohr auf 240° mehrere Stunden erhitzt wurde. Hierbei ging bei weitem nicht die gesammte Molybdänsäure in Lösung. Nach dem Abfiltrieren derselben ergaben:

12.43 ccm 0.4638 g Gesammtrückstand
also 10 ccm 0.3731 g Rückstand,
11.95 ccm 0.0287 g K_2SO_4 » 10 ccm 0.0240 g K_2SO_4 = 0.01297 g K_2O,
11.15 ccm 0.0518 g $Mg_2As_2O_7$ » 10 ccm 0.04645 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.03445 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.32568 g MoO_3,
0.37310 g.

Es verhalten sich:

K_2O : As_2O_5 : MoO_3
= 0.000137 : 0.000149 : 0.002261
= 1 : 1.08 : 16.50.

Die Krystallisation der Lösung ergab gleichfalls die oben erwähnten drei Produkte.

Während das hier ermittelte Verhältnis der Komponenten mit dem Ergebnis des ersten Versuches übereinstimmt, ergab ein dritter Versuch die folgenden Resultate. Eine quantitative Durchführung dieses Versuches, die geschehen könnte, indem man eine gewogene Menge MoO_3 auf das gewogene KH_2AsO_4 einwirken lässt, und die nicht gelöste Molybdänsäure zurückbestimmt, misslang leider, da die zurückbleibende Molybdänsäure sich nicht auswaschen liess, ohne durchs Filter zu gehen. Angewandt wurden 2.4278 g KH_2AsO_4 und die Molybdänsäure wurde besonders sorgfältig in kleinen Portionen eingetragen und sehr lange gekocht.

10.60 ccm ergaben 0.3503 g Rückstand
also 10 ccm 0.2880 g Rückstand,
9.98 ccm ergaben 0.0310 g $Mg_2As_2O_7$
also 10 ccm 0.03106 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.0230 g As_2O_5,
und 0.2559 g MoO_3 » 10 ccm 0.2564 g MoO_3 = 0.2564 g MoO_3,
Differenz als K_2O = 0.0086 g K_2O,
0.2880 g.

Es verhält sich demnach in der Lösung:

K_2O : As_2O_5 : MoO_3
= 0.000091 : 0.00010 : 0.00178
= 0.91 : 1 : 17.8.

Es können also bei besonders sorgfältigem Kochen des sauren Kaliumarseniats mit Molybdänsäure 18 Moleküle MoO_3 in Lösung gebracht werden.

Wie oben erwähnt, bleibt beim Kochen von KH_2AsO_4 mit MoO_3 die Lösung zunächst farblos und geht dann bei fortgesetztem Zusatz von Molybdänsäure in gelb über.

Bei der Krystallisation ergab die Lösung ebenfalls die beschriebenen drei Produkte.

Somit zeigte schon die Farbenänderung der Lösung, dass je nach der Menge der angewendeten Molybdänsäure verschiedene Endprodukte entstehen werden. Um nun die Abhängigkeit der Natur der entstehenden Verbindungen von der Menge der angewendeten Molybdänsäure festzustellen, wurde zunächst

II. Die Einwirkung von 1 Mol. (K_2O, As_2O_5 $2H_2O$) auf 6 Mol. MoO_3 untersucht. Hierbei musste glatte Bildung der Verbindung K_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 5 aq erwartet werden. Gemäss der Gleichung: 2 KH_2AsO_4

$+ 6\,MoO_3 + x\,aq = K_2O, As_2O_5\,6\,MoO_3 + (x+2)\,aq$ erfordern 360 Gewichtstheile KH_2AsO_4 864 Gewichtstheile MoO_3. Dementsprechend wurden 9 g KH_2AsO_4 in Wasser gelöst und in die siedende Lösung ganz allmählich 21.6 g MoO_3, die sich bis auf einen unwägbaren Rückstand löste, eingetragen. Die Lösung war nur ganz schwach gelblich und ergab unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge infolge von Reduktion grün gefärbter Mutterlauge nur mikrokrystallinisches Pulver von der Zusammensetzung: K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$. Es wurden 24 g genannter Verbindung erhalten, statt wie berechnet 32.95 g infolge unvermeidlicher Verluste bei dem Transport aus den Krystallisationsgefässen, beim Auswaschen u. s. w.

Es war somit nachgewiesen, dass in der That bei der Absättigung von KH_2AsO_4 durch MoO_3, sobald 6 Moleküle MoO_3 auf 1 Molekül KH_2AsO_4 zur Einwirkung kommen, lediglich die Verbindung K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ entsteht, und es mussten die übrigen, bei diesem Versuche erhaltenen Verbindungen durch weitergehende Einwirkung der Molybdänsäure auf die zunächst gebildete Verbindung K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ entstanden sein, eine Annahme, die in dem folgenden Versuche ihre Bestätigung fand.

IIa. Absättigung von K_2O, As_2O_5 $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ mit Molybdänsäure.

Das Salz wurde bis zur Sättigung mit Molybdänsäure gekocht, die zurückbleibende Molybdänsäure abfiltriert und in der klaren Lösung das Verhältnis bestimmt.

25 ccm ergaben 0.2183 g Rückstand,
100 ccm » 0.0591 g K_2SO_4 also 25 ccm 0.0146 g K_2SO_4 = 0.00788 g K_2O,
25 ccm » 0.0219 g $Mg_2As_2O_7$ also 25 ccm
0.0219 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.0162 g As_2O_5
100 ccm » 0.0922 g $Mg_2As_2O_7$ also 25 ccm
0.0230 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.0171 g As_2O_5
} = 0.01666 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.19382 g MoO_3.
0.21830 g.

Es ergiebt sich das Verhältnis:

K_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3
= 0.0000837	:	0.0000722	:	0.001346
= 1.17	:	1	:	18.64.

Da das Salz K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ in Wasser schwer löslich ist, ist dieser Versuch nicht angenehm durchzuführen. Beim Verdunsten der Lösung erhält man die hexagonalen, farblosen Krystalle der Verbindung $3\,K_2O$, As_2O_5, $18\,MoO_3$, $26\,H_2O$, sowie die gelben, rhomboëdrischen Krystalle der Verbindung K_2O, As_2O_5, $18\,MoO_3$, $25\,H_2O$ und da das Verhältnis von $K_2O : As_2O_5 : MoO_3$ wie 1 : 1 : 18 gefunden wurde, musste auch freie Säure As_2O_5, $18\,MoO_3$ in der

Mutterlauge verblieben sein. Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, dass es gelingt, die Verbindung K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ vollständig durch Kochen mit Molybdänsäure in die übrigen Verbindungen überzuführen.

Das Ergebnis dieser Versuche legte die Frage nahe, ob, ebenso wie die Endprodukte des Kochens von KH_2AsO_4 mit Molybdänsäure aus Zwischenprodukten entstehen, die bei weiterem Kochen zersetzt werden, nicht auch der Körper K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$, der durch Einwirkung von 6 Molekülen MoO_3 auf 1 Molekül K_2O, $2\,H_2O$, As_2O_5 ohne Nebenprodukte entsteht, sich von Verbindungen ableitet, die in ihrer Zusammensetzung zwischen K_2O, $2\,H_2O$, As_2O_5 und K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ liegen.

Zur Beantwortung dieser Frage mussten systematisch Kochversuche mit wechselnden Mengen Molybdänsäure angestellt werden.

III. Versuch K_2O, $2\,H_2O$, $As_2O_5 + MoO_3$.

Als gemäss diesem Molekularverhältnis 14.7 g KH_2AsO_4 mit 5.88 g MoO_3 gekocht wurden, wurde letztere in starker Verdünnung bis auf eine minimale, stets durchs Filter gehende Trübung glatt aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich plötzlich eine reichliche Menge eines weissen, käsigen Körpers aus, der abgesogen und auf Thon an der Luft getrocknet wurde, was unter Bildung von Sprüngen sehr rasch vor sich ging.

Es ergaben:

0.5137 g	Substanz	0.1709 g Pt	= 16.03	pCt.	K_2O,
0.3206 g	»	0.0639 g $Mg_2As_2O_7$	= 14.78	»	As_2O_5,
0.2379 g	»	0.0386 g Glühverlust	= 16.22	»	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 52.97	»	MoO_3.
			100.00		

also das Molekularverhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.170 : 0.064 : 0.360 : 0.901$$
$$= 2.65 : 1 : 5.62 : 13.13$$

Aus der eingedampften Mutterlauge schied sich ein äusserlich ähnliches Produkt aus, welches nach gleicher Behandlung ergab:

In 0.2252 g	Substanz	0.0831 g Pt	= 17.78	pCt.	K_2O,
» 0.2726 g	»	0.0817 g $Mg_2As_2O_7$	= 22.23	»	As_2O_5,
» 0.4979 g	»	0.0485 g Glühverlust	= 9.74	»	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 50.25	»	MoO_3.
			100.00		

Demgemäss verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.189 : 0.096 : 0.349 : 0.541$$
$$= 1.97 : 1 : 3.635 : 5.53$$

Der geringe Rest der Mutterlauge gab mit Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der, wie aus folgender Analyse hervorgeht, nur wenig Molybdänsäure enthielt:

0.1705 g Substanz ergaben	0.0914 g Pt	= 25.83 pCt.	K_2O,	
0.4501 g » »	0.3622 g $Mg_2As_2O_7$	= 59.70 »	As_2O_5,	
0.2603 g » »	0.0281 g Glühverlust	= 10.79 »	H_2O,	
	Differenz als MoO_3	= 3.68 »	MoO_3.	
		100.00		

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.2748 : 0.2595 : 0.0255 : 0.5994$$
$$= 10.77 : 10.17 : 1 : 23.50$$
oder $$= 1.05 : 1 : 0.098 : 2.31$$ [1]).

Das alkoholische, molybdänfreie Filtrat, schliesslich über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet, ergab eine syrupöse Flüssigkeit, die nicht krystallisieren wollte. Mit Wasser aufgenommen und auf 200 ccm verdünnt ergaben:

25 ccm 0.0314 g Pt = 0.0151 g K_2O,
25 ccm 0.2290 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.1699 g As_2O_5.

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5$$
$$= 0.00016 : 0.00073$$
$$= 1 : 4.56.$$

Es entstehen also in diesem Falle weisse, amorphe, bis dahin unbekannte Produkte von wechselnder Zusammensetzung, deren Natur später erörtert werden soll, es zeigt ferner die Analyse der alkoholischen Fällung und der syrupösen Mutterlauge, dass neben unangegriffenem, arsensaurem Kali freie Arsensäure in derselben vorhanden ist, somit bei der Einwirkung von 1 Molekül MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 nicht alles arsensaure Kali mit Molybdänsäure in Wechselwirkung tritt, und bei dieser Arsensäure frei gemacht wird.

Versuch IV. Einwirkung von 2 Molekülen KH_2AsO_4 auf 2 Moleküle MoO_3.

A. Versuch mit 14.9 g KH_2AsO_4 und 11.7 g MoO_3.

Die in diesem Falle angewendete Lösung des Kalisalzes war etwas konzentrierter wie bei dem vorigen. Unter leichter Lösung der Molybdänsäure entstand eine starke, weisse, amorphe Trübung beim Erkalten, die sich nach 24 Stunden absetzte und nach dreimaligem Dekantieren mit kaltem Wasser auf Thon getrocknet wurde.

[1]) Also ein Verhältnis, dass mit der Zusammensetzung des Monokaliumarseniats gut übereinstimmt.

Analysenergebnisse:

0.1954 g Substanz ergaben	0.0611 g Pt	= 15.07 pCt.	K_2O,
0.2499 g » »	0.0230 g $Mg_2As_2O_7$	= 6.89 »	As_2O_5,
0.3092 g » »	0.0139 g Glühverlust	= 4.49 »	H_2O,
	Differenz als MoO_3	= 73.55 »	MoO_3.
		100.00	

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1603 : 0.299 : 0.5107 : 0.2494$$
$$= 5.361 : 1 : 17.08 : 8.34.$$

Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nochmals eine weisse Abscheidung, die nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wurde.

Die Analyse ergab:

			Im Mittel
In 0.3666 g Subst.	0.1150 g Pt	= 15.12 pCt. K_2O	= 14.97 pCt. K_2O,
» 0.4280 g »	0.1313 g Pt	= 14.82 » K_2O	
» 0.3853 g »	0.0912 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.56 » As_2O_5	= 17.64 » As_2O_5,
» 0.2312 g »	0.0552 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.71 » As_2O_5	
» 0.5252 g »	0.0706 g Glühverlust	= 13.44 » H_2O	= 13.78 » H_2O,
« 0.5028 g »	0.0710 g Glühverlust	= 14.12 » H_2O	
		Differenz als MoO_3	= 53.61 » MoO_3.
			100.00

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1592 : 0.0767 : 0.3722 : 0.7655$$
$$= 2.075 : 1 : 4.83 : 9.98.$$

Das Filtrat konnte nun ohne Ausscheidung weiterer, amorpher Massen konzentriert werden. Als es fast bis zur Syrupskonsistenz eingedampft war, schieden sich neben konzentrierter Schwefelsäure in Halbkugeln von 6 mm Durchmesser gruppierte, an der Haftfläche seidenglänzende Nadeln aus, die schon äusserlich homogen aussahen. Da dieselben sehr viel Mutterlauge einschlossen, wurden sie fein zerrieben, die Lauge aus dem erhaltenen Brei möglichst abgesaugt und der Rückstand auf Papier getrocknet.

Analyse:

			Im Mittel
0.4328 g ergaben	0.1138 g Pt	= 12.67 pCt. K_2O	= 12.47 pCt. K_2O,
0.5903 g »	0.1500 g Pt	= 12.26 » K_2O	
0.3673 g »	0.1642 g $Mg_2As_2O_7$	= 33.17 » As_2O_5	= 32.79 » As_2O_5,
0.7819 g »	0.3418 g $Mg_2As_2O_7$	= 32.41 » As_2O_5	
0.5038 g »	0.0587 g Glühverlust	= 11.65 » H_2O	= 11.66 » H_2O,
0.5089 g »	0.0594 g Glühverlust	= 11.67 » H_2O	
		Differenz als MoO_3	= 43.08 » MoO_3.
			100.00

Somit ergab sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1316 : 0.1425 : 0.2991 : 0.6477$$
$$= 1 : 1.083 : 2.27 : 4.92$$

Der Rest der Mutterlauge enthielt nur noch wenig Molybdänsäure. Aus der syrupdicken Lösung schieden sich noch einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus. Die davon abgegossene Lösung erwies sich molybdänfrei, sie wurde zur Bestimmung des Verhältnisses der in ihr enthaltenen Komponenten mit Wasser aufgenommen und auf 100 ccm verdünnt.

Es ergaben:

25 ccm 0.1810 g Pt = 0.0872 g K_2O,
25 ccm 0.5793 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.4298 g As_2O_5.

Es verhält sich also:

$$K_2O : As_2O_5$$
$$\text{wie } 0.00092 : 0.00186$$
$$= 1 : 2.02.$$

B. Zweiter Versuch mit 50.0 g KH_2AsO_4 und 39.8 g MoO_3.

Die beim Kochen nur wenig getrübte Lösung schied beim Erkalten voluminöse, weisse, käsige Massen aus, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

In 0.4015 g Substanz	0.1154 g Pt	=	13.85 pCt.	K_2O,
» 0.2770 g »	0.0305 g $Mg_2As_2O_7$	=	8.16 pCt.	As_2O_5,
» 0.4789 g »	0.0715 g Glühverlust	=	14.93 pCt.	H_2O,
	Differenz als MoO_3	=	63.06 pCt.	MoO_3.
			100.00 pCt.	

Demnach verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1473 : 0.0354 : 0.4379 : 0.8295$$
$$= 4.16 : 1 : 12.37 : 23.43.$$

Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen nochmals eine grössere Menge des weissen Körpers, der wie beschrieben behandelt wurde. Analysenergebnisse:

0.6953 g Substanz ergaben	0.2187 g Pt	=	15.16 pCt.	K_2O,
0.3220 g » »	0.0853 g $Mg_2As_2O_7$	=	19.65 »	As_2O_5,
0.5406 g » »	0.0647 g Glühverlust	=	11.96 »	H_2O,
	Differenz als MoO_3	=	53.23 »	MoO_3.
			100.00 pCt.	

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1612 : 0.0854 : 0.3696 : 0.6644$$
$$= 1.887 \quad 1 : 4.327 : 7.779.$$

Die nun verbleibende Mutterlauge ergab nach genügender Konzentration neben den oben beschriebenen kugelförmigen Gebilden auch wenige, isolirt ausgebildete Nadeln derselben Verbindung, die zusammen umkrystallisirt wurden, wobei sich zuerst eine geringe, weisse Trübung absetzte, hierauf die in kleinen Halbkugeln angeordneten Krystalle sich ausschieden, die zerrieben, abgesaugt und getrocknet wurden.

0.2835 g	Substanz ergaben	0.0724 g	Pt	= 12.30 pCt.	K_2O,
0.3893 g	» »	0.1650 g	$M_2As_2O_7$	= 31.44 »	As_2O_5,
0.4782 g	» »	0.0590 g	Glühverlust	= 12.34 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 43.92 »	MoO_3.
				100.00	

Demgemäss verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1308 : 0.1371 : 0.3050 : 0.6855$$
$$= 1 : 1.048 : 2.33 : 5.24.$$

Der Rest der Lösung ergab einzelne Nadeln in nicht erstarrender, syrupöser Flüssigkeit. Die Mutterlauge selbst schied ebenfalls einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Abpressen befreit und analysirt wurden.

Die Analyse ergab:

In 0.5507 g	Substanz	0.1440 g	Pt	= 12.60 pCt.	K_2O,
» 0.4646 g	»	0.2011 g	$Mg_2As_2O_7$	= 32.11 »	As_2O_5,
» 0.4620 g	»	0.0604 g	Glühverlust	= 13.07 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 42.22 »	MoO_3.
				100.00	

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1341 : 0.1396 : 0.2936 : 0.7261$$
$$= 1 : 1.041 : 2.18 : 5.41.$$

Schliesslich erstarrte die Mutterlauge nach längerem Stehen neben konzentrierter Schwefelsäure zu einer strahligen, eisblumenartigen Masse, die nur wenig Molybdänsäure enthielt, stark sauer reagierte und sehr hygroskopisch war. Beim Stehen an der Luft witterten blumenkohlartige, weisse Gebilde aus.

C. Dritter Versuch mit 90 g KH_2AsO_4 und 72 g MoO_3.

Die Molybdänsäure löste sich wieder bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. Die Lösung wurde langsam eingedampft und dadurch vier grössere Fraktionen des weissen Pulvers erhalten.

Die Analysen ergaben:

Erste Fraktion:

0.6109 g	Substanz ergaben	0.1465 g Pt	= 11.55 pCt.	K_2O,
0.5782 g	»	»	0.1225 g $Mg_2As_2O_7$	= 15.71 »	As_2O_5,
0.6120 g	»	»	0.1140 g Glühverlust	= 18.62 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 54.12 «	MoO_3.
			100.00	

Es ergiebt sich hieraus das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1228 : 0.0683 : 0.3758 : 1.0344$$
$$= 1.811 : 1 : 5.505 : 15.14.$$

Zweite Fraktion:

0.6043 g	Substanz ergaben	0.1837 g Pt	= 14.69 pCt.	K_2O,
0.7684 g	»	»	0.1596 g $Mg_2As_2O_7$	= 15.41 »	As_2O_5,
0.6754 g	»	»	0.1404 g Glühverlust	= 20.79 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 49.11 »	MoO_3.
			100.00	

Das Verhältnis ist also:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1562 : 0.0670 : 0.3410 : 1.1550$$
$$= 2.33 : 1 : 5.09 : 17.23.$$

Dritte Fraktion:

0.7391 g	Substanz ergaben	0.1869 g Pt	= 12.18 pCt.	K_2O,
0.8337 g	»	»	0.1719 g $Mg_2As_2O_7$	= 15.29 »	As_2O_5,
0.5967 g	»	»	0.1522 g Glühverlust	= 25.50 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 47.02 »	MoO_3.
			100.00	

Demnach verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1296 : 0.0665 : 0.3265 : 1.4166$$
$$= 1.95 : 1 : 4.909 : 21.30.$$

Vierte Fraktion:

0.6012 g	Substanz ergaben	0.1694 g Pt	= 13.58 pCt.	K_2O,
1.0500 g	»	»	0.2338 g $Mg_2As_2O_7$	= 16.51 »	As_2O_5,
0.1936 g	»	»	0.0408 g Glühverlust	= 21.07 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 48.84 »	MoO_3.
			100.00	

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1444 : 0.0718 : 0.3392 : 1.1705$$
$$= 2.011 : 1 : 4.676 : 16.30.$$

Nach dem Ausfallen des weissen Produkts traten wieder die kugelförmig gruppierten Nadeln auf, die zur Analyse sorgfältig zerrieben, zentrifugiert und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden:

0.5407 g Subst. ergaben	0.1435 g Pt	= 12.79 pCt. K_2O	}	= 12.83 pCt. K_2O,	
0.6094 g » »	0.1626 g Pt	= 12.86 » K_2O			
1.1889 g » »	0.5316 g $Mg_2As_2O_7$	= 33.17 » As_2O_5	}	= 32.90 » As_2O_5,	
0.6692 g » »	0.2944 g $Mg_2As_2O_7$	= 32.64 » As_2O_5			
0.5706 g » »	0.0668 g Glühverlust			= 11.70 » H_2O,	
		Differenz als MoO_3		= 42.57 » MoO_3.	
				100.00	

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1365 : 0.1430 : 0.2886 : 0.6500$$
$$= 1 : 1.047 : 2.11 : 4.76.$$

Hierauf krystallisierten wieder die einzelnen, büschelförmig gruppierten Nadeln, deren Analyse ergab:

In 0.3333 g Substanz	0.0879 g Pt	= 12.71 pCt.	K_2O,	
» 0.5063 g »	0.2242 g $Mg_2As_2O_7$	= 32.87 »	As_2O_5,	
» 0.8886 g »	0.1043 g Glühverlust	= 11.74 »	H_2O,	
	Differenz als MoO_3	= 42.68 »	MoO_3.	
		100.00		

Die Mutterlauge zeigte nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator in zäher Flüssigkeit wieder die der freien Arsensäure eigenen, eisblumenartigen Gebilde, welche nur noch ganz geringe Mengen Molybdänsäure enthielten.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 verläuft also der Prozess anders wie vorher bei der Einwirkung von 1 Molekül MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4. Zwar treten auch die weissen, amorphen Produkte von stets wechselnder Zusammensetzung auf, daneben zeigt sich ebenfalls unangegriffenes arsensaures Kali und gebildete freie Arsensäure (s. Versuch A), aber ausserdem entsteht eine neue, bis jetzt gänzlich unbekannte Verbindung, deren Zusammensetzung in folgender Tabelle nochmals zusammengestellt werden möge.

Salz erhalten aus		Versuch No.	Seite des Textes	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis			
				K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O	K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 14.7 g + 11.7 g	Kugeln	IV A	24	12.47	32.79	43.08	11.66	1	1.083	2.27	4.92
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 50 g + 39.8 g	Kugeln	IV B	26	12.30	31.44	43.92	12.34	1	1.048	2.331	5.24
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 50 g + 39.8 g	einz. Nadeln	IV B	26	12.60	32.11	42.22	13.07	1	1.041	2.18	5.41
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 90 g + 72 g	Kugeln	IV C	28	12.83	32.90	42.57	11.70	1	1.047	2.11	4.76
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 90 g + 72 g	einz. Nadeln	IV C	28	12.71	32.87	42.68	11.74	1	1.057	2.193	4.82

Wie ersichtlich, ist das Molekularverhältnis fast genau entsprechend der Formel:

$$K_2O,\ As_2O_5,\ 2\,MoO_3,\ 5\,H_2O,$$

welche verlangt 13.39 pCt. K_2O, 32.76 pCt. As_2O_5, 41.03 pCt. MoO_3, 12.82 pCt. H_2O.

Es darf nicht Wunder nehmen, dass die erhaltenen Werte nicht besser mit den berechneten übereinstimmen; es gelingt schwer, die letzten Reste der anhaftenden Mutterlauge zu entfernen, wodurch der Kaligehalt etwas niedriger, der aus der Differenz bestimmte Molybdänsäuregehalt aber zu hoch ausfällt.

Versuch V. $2\,KH_2AsO_4 + 3\,MoO_3$.

Es wurden angewandt 18 g KH_2AsO_4 und 21.6 g MoO_3. Nach kurzem Kochen löste sich die Molybdänsäure bis auf einen geringen Bodensatz, der abfiltriert wurde.

Die Lösung ergab nach genügendem Konzentrieren wieder das voluminöse weisse Produkt.

Analyse:

0.3776 g	Substanz	ergaben	0.0888 g Pt	= 11.33 pCt.	K_2O,
0.4892 g	»	»	0.1156 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.53 »	As_2O_5,
0.4521 g	»	»	0.1182 g Glühverlust	= 26.14 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 45.00 »	MoO_3.
				100.00	

Hierin verhalten sich:

$$\begin{aligned} &K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ &= 0.1205 : 0.0760 : 0.3125 : 1.4522 \\ &= 1.585 : \quad 1 \quad : 4.11 \ : 19.10. \end{aligned}$$

Das Filtrat schied nach längerem Stehen neben Schwefelsäure nochmals wenig weisses Pulver aus, sodann wiederholt Gemenge von amorphem Pulver mit vereinzelten Nadeln und schliesslich Anschüsse, welche ebenfalls augenscheinlich Gemenge verschiedener Krystalle waren, aus denen sich jedoch durch Umkrystallisieren keine homogenen Verbindungen isolieren liessen. Nur soviel liess sich mit Sicherheit durch den mikroskopischen Befund erkennen, dass die Bildung der Hexaverbindung K_2O, As_2O_5, $6\,MoO_3 + 5\,H_2O$ auftrat. Eine syrupöse Mutterlauge bildete sich hierbei nicht mehr.

Versuch VI. $2\,KH_2AsO_4 + 4\,MoO_3$.

Es kamen zur Anwendung 18 g KH_2AsO_4 und 28.8 g MoO_3. Beim Kochen trat langsam Lösung ein; hierauf nach dem Eindampfen

bildete sich wieder die weisse Fällung, die wie üblich behandelt wurde.

0.8757 g	Substanz ergaben	0.2738 g Pt	= 15.07	pCt.	K_2O,
0.5255 g	»	» 0.0580 g $Mg_2As_2O_7$	= 8.18	»	As_2O_5,
0.5792 g	»	» 0.0212 g Glühverlust	= 3.66	»	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 73.09	»	MoO_3.
			100.00		

Demnach verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1603 : 0.0355 : 0.5075 : 0.2033$$
$$= 4.515 : 1 : 14.29 : 5.72$$

Hierauf schieden sich aus der Mutterlauge zwei Gemenge aus, die aus dem weissen Pulver und dem Hexasalz bestanden, worauf neben letzterem vereinzelte Nadeln auftraten. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde zunächst das Hexasalz rein erhalten, sodann beim Verdunsten neben Schwefelsäure die kugelförmig gruppierten Nadeln und schliesslich homogene einzelne Nadeln. Eine syrupöse Mutterlauge hinterblieb hier ebenfalls nicht. Wie ersichtlich, bildeten sich weit grössere Mengen des Hexasalzes als bei Versuch V.

Ein Versuch mit 5 Molekülen MoO_3 wurde nicht angestellt.

Während also, wie sich aus Versuch II ergiebt, bei der Einwirkung von 6 Molekülen MoO_3 auf 1 Molekül K_2O, H_2O, As_2O_5 die glatte Bildung der Hexaverbindung eintrat, geht aus den obigen Versuchen hervor, dass je nach der Menge der auf 1 Molekül K_2O, H_2O, As_2O_5 angewendeten Molybdänsäure die folgenden Produkte festzustellen sind:

Aus $2KH_2AsO_4 + MoO_3$: 1) weisses Pulver, 2) KH_2AsO_4, 3) H_3AsO_4.
Aus $2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$: 1) weisses Pulver, 2) $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$, 3) KH_2AsO_4, 4) H_3AsO_4.
Aus $2KH_2AsO_4 + 3MoO_3$: 1) weisses Pulver, 2) $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$, 3) $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$.
Aus $2KH_2AsO_4 + 4MoO_3$: 1) weisses Pulver, 2) $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$, 3) $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$.

Die Analysen der erhaltenen weissen Produkte zeigen deutlich, dass man es hier nicht mit einer einheitlichen Verbindung bezw. ein und demselben Körper zu thun hat. Die folgende Tabelle lässt dies vorteilhaft erkennen:

Salz erhalten aus		Versuch No.	Seite des Textes	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis			
				K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O	K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O
$2KH_2AsO_4 + MoO_3$ 14.7 g + 5.88 g	I	III	22	16.03	14.78	52.97	16.22	2.65	1	5.62	13.13
	II	III	22	17.78	22.23	50.25	9.74	1.969	1	3.63	5.53
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 14.7 g + 11.7 g	I	IV A	24	15.07	6.89	73.55	4.49	5.36	1	17.08	8.34
	II	IV A	24	14.97	17.64	53.61	13.78	2.075	1	4.85	9.98
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 50 g + 39.8 g	I	IV B	25	13.85	8.16	63.06	14.93	4.16	1	12.37	23.43
	II	IV B	25	15.16	19.65	53.23	11.96	1.88	1	4.32	7.78
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 90 g + 72 g	I	IV C	27	11.50	15.71	54.12	18.62	1.81	1	5.50	15.14
	II	IV C	27	14.69	15.41	49.11	20.79	2.33	1	5.09	17.23
	III	IV C	27	12.19	15.29	47.02	25.52	1.95	1	4.909	21.30
	IV	IV C	27	13.58	16.51	48.84	21.07	2.01	1	4.67	16.30
$2KH_2AsO_4 + 3MoO_3$ 18 g + 21.6 g		V	29	11.33	17.53	45.00	26.14	1.58	1	4.11	19.10
$2KH_2AsO_4 + 4MoO_3$ 18 g + 28.8 g		VI	30	15.07	8.18	73.09	3.66	4.51	1	14.29	5.72

Es wurde daher zunächst versucht, die weisse Masse systematisch mit heissem Wasser zu behandeln, wobei die aus Versuch IV B erhaltene zweite Fällung gewählt und nach folgendem Schema gearbeitet wurde:

Zweiter Anschuss von Versuch IV B
mit heissem Wasser behandelt ergiebt:

Nicht löslichen Rückstand **d**.

Eine Lösung, die beim Verdampfen ergiebt:

Eine weisse Masse **a**; wurde nochmals mit heissem Wasser behandelt und ergiebt:

↓

Eine Lösung, aus der **b** ausfällt.

Bei weiterem Eindampfen eine weisse Masse **c**.

Zusammensetzung von a (auf Thon getrocknet):

0.4569 g	Substanz ergaben	0.1119 g Pt	= 12.44 pCt.	K_2O,
0.6424 g	» »	0.0905 g $Mg_2As_2O_7$	= 10.48 »	As_2O_5,
0.5059 g	» »	0.1806 g Glühverlust	= 35.66 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 41.42 »	MoO_3.
			100.00	

Demnach verhalten sich:

$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1323 : 0.0455 : 0.2876 : 1.9811$
$= 2.907 : 1 : 6.100 : 43.54.$

b, auf Thon getrocknet, ergab bei der Analyse:

In 0.3598 g Substanz 0.1230 g Pt = 16.47 pCt. K_2O,
» 0.2605 g » 0.0582 g $Mg_2As_2O_7$ = 16.57 » As_2O_5,
» 0.3887 g » 0.0620 g Glühverlust = 15.95 » H_2O,
Differenz als MoO_3 = 51.01 » MoO_3.
100.00

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1752 : 0.0720 : 0.3542 : 0.8861$
$= 2.43 : 1 : 4.92 : 12.30.$

c, ebenso behandelt, führt zu folgenden Resultaten:

0.2828 g Substanz ergaben 0.0965 g Pt. = 16.44 pCt. K_2O,
0.3929 g » » 0.0849 g $Mg_2As_2O_7$ = 16.03 » As_2O_5,
0.4607 g » » 0.0446 g Glühverlust = 9.68 » H_2O,
Differenz als MoO_3 = 57.85 » MoO_3.
100.00

Das Verhältnis ist also:

$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1749 : 0.0697 : 0.4017 : 0.5377$
$= 2.509 : 1 : 5.734 : 7.427.$

Der wiederholt ausgelaugte Rückstand **d** wurde auf Thon getrocknet und analysiert:

0.1712 g Substanz ergaben 0.0540 g Pt = 15.20 pCt. K_2O,
0.4037 g » » 0.0394 g $Mg_2As_2O_7$ = 7.24 » As_2O_5,
0.4955 g » » 0.0188 g Glühverlust = 3.79 » H_2O,
Differenz als MoO_3 = 73.77 » MoO_3.
100.00

Also verhält sich:

$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1617 : 0.0315 : 0.5122 : 0.2105$
$= 5.133 : 1 : 16.26 : 6.68.$

Die erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Seite des Textes	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis			
		K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O	K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O
Ausgangsprodukt IV B_2 . . .	25	15.16	19.65	53.23	11.96	1.88	1	4.32	7.78
Rückstand beim Lösen: d . .	32	15.20	7.24	73.77	3.79	5.13	1	16.26	6.68
Aus der Lösung geschieden: a	31	12.44	10.48	41.42	35.66	2.907	1	6.10	43.54
und: c	32	16.44	16.03	57.85	9.68	2.509	1	5.734	7.427
Als a umkrystallisiert wird, entsteht: b	32	16.47	16.57	51.01	15.95	2.43	1	4.92	12.30

Das Ergebnis dieses Versuches lässt erkennen, dass aus einem Produkt, welches annähernd die Zusammensetzung $2K_2O$, As_2O_5, $4MoO_3$ hat, durch Auslaugen mit Wasser unter Zurücklassung eines unlöslichen Rückstandes von der Zusammensetzung $5K_2O$, As_2O_5, $16MoO_3$, wieder Produkte mit wechselnder Zusammensetzung erhalten werden.

Eine Vergleichung der verschiedenen erhaltenen Produkte wird erleichtert, wenn die Analysenresultate auf wasserfreie Substanz umgerechnet werden.

Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Salz erhalten aus:	Versuch No.	Anschuss	Prozentische Zusammensetzung			Molekularverhältnis				
			K_2O	As_2O_5	MoO_3	K_2O	As_2O_5	MoO_3	K_2O	MoO_3
$2KH_2AsO_4 + MoO_3$ 14.7 g + 5.88 g	III	1	19.13	17.64	63.22	2.78	1	5.72	1	2.06
	III	2	19.69	24.63	55.67	1.95	1	3.61	1	1.85
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 14.7 g + 11.7 g	IV A	1	15.78	7.21	77.01	5.33	1	17.08	1	3.21
	IV A	2	17.36	20.46	62.18	2.077	1	4.86	1	2.35
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 50 g + 72 g	IV B	1	16.28	9.59	74.13	4.15	1	12.34	1	2.99
	IV B	2	17.22	22.32	60.46	1.88	1	4.32	1	2.29
$2KH_2AsO_4 + 2MoO_3$ 90 g + 72 g	IV C	1	14.13	19.30	66.57	1.79	1	5.51	1	3.08
	IV C	2	18.55	19.45	62.00	2.33	1	5.09	1	2.18
	IV C	3	16.37	20.51	63.12	1.95	1	4.91	1	2.52
	IV C	4	17.21	20.92	61.87	2.01	1	4.72	1	2.35
$2KH_2AsO_4 + 3MoO_3$ 18 g + 21.6 g	V	1	15.34	23.73	60.93	1.58	1	4.10	1	2.66
$2KH_2AsO_4 + 4MoO_3$ 18 g + 28.8	VI	1	15.64	8.49	75.87	4.51	1	14.28	1	3.39
Zweiter Anschuss von Versuch IV B mit heissem Wasser behandelt (siehe Schema Seite 31) ergiebt	IV B 2	a	19.33	16.29	64.38	2.90	1	6.31	1	2.18
	IV B 2	b	19.59	19.71	60.70	2.43	1	4.91	1	2.02
	IV B 2	c	18.21	17.75	64.04	2.51	1	5.77	1	2.30
	IV B 2	d	15.80	7.52	76.68	5.15	1	16.3	1	3.11

Wie aus der letzten Kolumne ersichtlich, stehen K_2O und MoO_3 in sehr ungleichem Verhältnis zu einander. Immerhin könnte man folgende Hauptgruppen daraus ableiten.

Es verhalten sich annähernd:

$K_2O : MoO_3$ wie 1 : 2 in	III 1	nämlich wie	1 : 2.06
	III 2	» »	1 : 1.85
	IV C 2	» »	1 : 2.18
	IV B 2 a	» »	1 : 2.18
	IV B 2 b	» »	1 : 2.02
$K_2O : MoO_3$ wie 1 : 3 in	IV A 1	» »	1 : 3.21
	IV B 1	» »	1 : 2.99
	IV B 2 d	» »	1 : 3.11
	VI 1	» »	1 : 3.38
	IV C 1	» »	1 : 3.08
$K_2O : MoO_3$ wie 2 : 5 in	IV A 2	» »	1 : 2.35
	IV B 2	» »	1 : 2.29
	IV C 3	» »	1 : 2.52
	IV C 4	» »	1 : 2.35
	V 1	» »	1 : 2.66
	IV B 2 c	» »	1 : 2.36

Aber in jeder Klasse stehen, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, K_2O und As_2O_5 nicht in ein und demselben Verhältnis, und es ist somit mit einer Einteilung nach dem Verhältnis K_2O zu MoO_3 für die Klassifikation der erhaltenen Körper nichts gewonnen.

Immerhin lassen sich aus der ganzen Zahl die folgenden herausgreifen, die wenigstens annähernd auf eine einfache Formel stimmen:

	Berechnet:		Gefunden in: IV C 3	IV A 2	IV C 4	
$2 K_2O$	188	16.52	16.37	17.36	17.21	pCt.
As_2O_5	230	20.21	20.51	20.46	20.92	»
$5 MoO_3$	720	63.27	63.12	62.18	61.87	»
	1138	100.00	100.00	100.00	100.00	

	Berechnet:		Gefunden in: IV B 2 a	III 1	
$3 K_2O$	282	20.49	19.33	19.13	pCt.
As_2O_5	230	16.72	16.29	17.64	»
$6 MoO_3$	864	62.79	64.38	63.22	»
	1376	100.00	100.00	99.99	

	Berechnet:		Gefunden in: IV B 2 b	IV C 2	
$5 K_2O$	470	19.83	19.59	18.55	pCt.
$2 As_2O_5$	460	19.41	19.71	19.45	»
$10 MoO_3$	1440	60.76	60.70	62.00	»
	2370	100.00	100.00	100.00	

	Berechnet:		Gefunden in: IV A 1	IV B 2 d	VI 1	IV B 1
$5\,K_2O$	470	15.64	15.78	15.80	15.64	16.28 pCt.
As_2O_5	230	7.66	7.21	7.52	8.49	9.59 »
$16\,MoO_3$	2304	76.69	77.01	76.68	75.87	74.13 »
	3004	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

	Berechnet:		Gefunden in: III 2	IV B 2
$2\,K_2O$	188	18.91	19.69	17.22 pCt.
As_2O_5	230	23.14	24.63	22.32 »
$4\,MoO_3$	576	57.95	55.67	60.46 »
	994	100.00	99.99	100.00

Für die meisten der durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen finden sich in der That bereits Analoga vor.

Der Verbindung $2\,K_2O$, As_2O_5, $5\,MoO_3$ entspricht ein bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Phosphate entstehender, von Friedheim aufgefundener, krystallisierender Körper, der später beschrieben werden wird.

Der Körper $3\,K_2O$, As_2O_5, $6\,MoO_3$ ist von Pufahl (l. c.) bebeschrieben und durch Eintragen von Kaliumkarbonat in die Lösung der farblosen Arsenmolybdänsäure erhalten.

Die Verbindung $5\,K_2O$, As_2O_5, $10\,MoO_3$ entspricht einer von Gibbs erhaltenen Verbindung, die als weisse, krystallinische Ausscheidung entsteht, wenn Ammoniumphosphat in heissem Wasser gelöst und Molybdänsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, also ganz so verfahren wird, wie oben für das Kalisalz beschrieben.

Auch für den Körper $5\,K_2O$, As_2O_5, $16\,MoO_3$ ist ein Analogon vorhanden, nämlich wieder die entsprechende Ammoniumverbindung, die nach Gibbs durch Vermischen von Lösungen von Ammoniummolybdat und Ammoniumarseniat entsteht und an anderer Stelle besprochen werden wird.

Als neue Verbindung ohne Analogon dürfte nur der Körper $2\,K_2O$, As_2O_5, $4\,MoO_3$ zu betrachten sein[1]).

Dass diese weissen Produkte durch Wasser eminent zersetzlich sind, geht deutlich aus dem Umkrystallisationsversuch hervor, und wenn man nun unter Berücksichtigung der soeben gegebenen Darlegung die bei den verschiedenen Versuchen entstehenden Produkte bezeichnet, so ergiebt sich (s. umstehende Tabelle):

[1]) Auch für diesen Körper ist eine analoge Phosphorverbindung aufgefunden, deren Beschreibung später erfolgen wird.

Versuch	Seite des Textes	Es ent-		
		aus	1	2
III	22	K_2O, As_2O_5, MoO_3	$3K_2O$, As_2O_5, $6MoO_3$	$2K_2O$, As_2O_5, $4MoO_3$
IV A	23	K_2O, As_2O_5, $2MoO_3$	$5K_2O$, As_2O_5, $16MoO_3$	$2K_2O$, As_2O_5, $5MoO_3$
IV B	25	K_2O, As_2O_5, $2MoO_3$	$5K_2O$, As_2O_5, $16MoO_3$	$2K_2O$, As_2O_5, $4MoO_3$
IV C	26	K_2O, As_2O_5, $2MoO_3$	$1.79K_2O$, As_2O_5, $5.51MoO_3$*)	$5K_2O$, $2As_2O_5$, $10MoO_3$
V	29	K_2O, As_2O_5, $3MoO_3$	$1.58K_2O$, As_2O_5, $4.10MoO_3$*)	K_2O, As_2O_5, $2MoO_3 + 5H_2O$
VI	29	K_2O, As_2O_5, $4MoO_3$	$5K_2O$, As_2O_5, $16MoO_3$	K_2O, As_2O_5, $2MoO_3 + 5H_2O$

Ergebnis der Umkrystallisation von IV B 2:

Aus dem Ausgangsprodukt $2K_2O$, As_2O_5, $4MoO_3$ entstanden:

a) $3K_2O$, As_2O_5, $6MoO_3$,
b) $5K_2O$, $2As_2O_5$, $10MoO_3$,
c) $2.51K_2O$, As_2O_5, $5.77MoO_3$*),
d) $5K_2O$, As_2O_5, $16MoO_3$.

Nachdem so die Natur der weissen Körper nach Möglichkeit aufgeklärt worden, kehren wir zu der uns gestellten Aufgabe zurück.

Als Zwischenprodukte, die bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsensaures Kali sich bilden, wenn weniger als 6 Moleküle MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 einwirken — durch 6 Moleküle entstand glatt der Körper K_2O, As_2O_5, $6MoO_3 + 5H_2O$ —, haben wir weisse Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, den Körper K_2O, As_2O_5, $2MoO_3 + 5H_2O$ und freie Arsensäure kennen gelernt.

Es blieb somit jetzt zu untersuchen, wie Molybdänsäure auf diese Zwischenprodukte selbst einwirkt.

VII. Absättigungsversuch der weissen, amorphen Produkte mit Molybdänsäure.

Die beiden weissen, amorphen Körper, die als zweite Ausscheidungen aus den Versuchen III und IV A entstanden und die angenäherte Zusammensetzung $2K_2O$, As_2O_5, $4MoO_3$ bezw. $2K_2O$, As_2O_5, $5MoO_3$ besassen, wurden mit Wasser aufgeschlämmt und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht. Der abfiltrierte Rückstand enthielt trotz so lange fortgesetzten Dekantierens, bis in dem Waschwasser kein Arsen mehr nachzuweisen war, Arsensäure, also jedenfalls unzersetztes Produkt.

*) Diese Produkte passen zu keiner der angegebenen Formeln und sind jedenfalls durch weitergehende Einwirkung des Wassers entstandene Zersetzungsprodukte.

stehen

3	4	5	6
KH_2AsO_4	H_3AsO_4		
$K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$	KH_2AsO_4	H_3AsO_4	
$K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$	KH_2AsO_4	H_3AsO_4	
$2K_2O, As_2O_5. 5MoO_3$	$K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$	KH_2AsO_4	H_3AsO_4
$K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$			
$K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$			

In der Lösung wurde das Verhältnis der Komponenten bestimmt:

10 ccm ergaben 0.4500 g Rückstand,
10 » » 0.0599 g Pt = 0.02887 g K_2O,
10 » » 0.0470 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.03486 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.38627 g MoO_3.
0.45000

Es ergiebt sich hieraus das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3$$
$$= 0.000307 : 0.000152 : 0.002665$$
$$= 2.02 : 1 : 17.53.$$

Der Rest wurde eingedampft und ergab das Salz $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$, die rhomboëdrischen Krystalle der Verbindung $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$ und zum Schluss die rote Säure $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$.

Es gelang also auch diesen Körper zum Teil in die früher beschriebenen Endprodukte überzuführen.

Zu demselben Ergebnis führte der

VIII. Absättigungsversuch der kugelförmig gruppierten Nadeln mit Molybdänsäure,

wozu die aus den Versuchen IV A und IV B erhaltenen Verbindungen in Wasser gelöst und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung behandelt wurden. Der nach langem Kochen verbleibende, anscheinend krystallinische Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat auf das Verhältnis der Komponenten untersucht.

Die Verhältnisbestimmung ergab:

In 10 ccm 0.4969 g Rückstand,
» 10 » 0.0325 g Pt = 0.01566 g K_2O,
» 10 » 0.0580 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.04303 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.43821 g MoO_3.
0.49690

Demgemäss verhalten sich:

$$\begin{aligned} & K_2O : As_2O_5 : MoO_3 \\ = \; & 0.000167 : 0.000187 : 0.003043 \\ = \; & 1 : 1.12 : 18.22. \end{aligned}$$

Der abfiltrierte Rückstand wurde mit Molybdänsäure weiter gekocht. Nach achttägigem Kochen blieb ein ebenfalls noch krystallinisch aussehender Rückstand. Das von demselben erhaltene Filtrat ergab kein wesentlich anderes Verhältnis:

10 ccm ergaben 0.3635 g Rückstand,
10 » » 0.0250 g Pt = 0.01205 g K_2O,
10 » » 0.0445 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.03301 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.32144 g MoO_3.
0.36650

Es verhalten sich:

$$\begin{aligned} & K_2O : As_2O_5 : MoO_3 \\ = \; & 0.000128 : 0.000143 : 0.002232 \\ = \; & 1 : 1.11 : 17.43. \end{aligned}$$

Aus der eingeengten Mutterlauge krystallisierten wieder die quarzähnlichen Gebilde des Salzes $3\,K_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 26\,H_2O$, die rhomboëdrischen Krystalle des Salzes $K_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 25\,H_2O$ und es hinterblieb rote Säure $As_2O_5, 18\,MoO_3 + 28\,H_2O$.

Auch hier zeigten sich also dieselben Produkte wie bei den übrigen Absättigungsversuchen.

Versuch IX. Einwirkung von Molybdänsäure auf Arsensäure.

Wie in der Einleitung angegeben, will Seyberth bereits durch direkte Einwirkung von Arsensäure und Molybdänsäure seine Säure $As_2Mo_7O_{29}H_6 + 11\,H_2O$ erhalten haben. Hieraus war schon zu entnehmen, dass die genannten Körper direkt auf einander einwirken mussten, eine Ansicht, die noch darin ihre Stütze fand, dass Finkener aus Phosphorsäure und Molybdänsäure die Säure $P_2O_5, 24\,MoO_3$ direkt erhalten und dass Friedheim in Gemeinschaft mit Szamatolski bezw. Schmitz-Dumont durch direkte Einwirkung der Vanadinsäure auf Phosphorsäure bezw. Arsensäure das Vanadiumphosphat und -arseniat hergestellt hat.

A. Die Absättigung von Arsensäure mit Molybdänsäure

führte zu folgendem Resultat. Als 25 ccm einer Lösung von Arsensäure (1 ccm = 0.3919 g As_2O_5) andauernd mit Molybdänsäure gekocht wurden, zeigte sich nach Filtration der ungelösten Molybdänsäure folgendes Verhältnis:

in 10 ccm 1.1562 g Rückstand,
» 10 ccm 0.1867 g $Mg_2As_2O_7$ = 0·13851 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 1.0177 g MoO_3.
1.1562 g

Es verhalten sich also:

$As_2O_5 : MoO_3$
= 0.000602 : 0.007067
= 1 : 11.77.

Die angewandten Substanzen waren frei von Ammoniak. Da sich aber aus der eingeengten Mutterlauge ein stark ammoniakhaltiges Salz in kleinen, tetraëdrischen Krystallen ausschied, musste die stark saure Lösung aus der Laboratoriumsluft Ammoniak angezogen haben. Die durch Reduction schwach grün gefärbte Lösung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und ergab bei weiterem Eindampfen quadratische Säulen, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

0.8089 g Substanz ergaben 0.1857 g $Mg_2As_2O_7$ = 17.03 pCt. As_2O_5,
0.4789 g » » 0.1140 g Glühverlust = 23.80 pCt. H_2O,
Differenz als MoO_3 = 59.17 pCt. MoO_3.
100.00 pCt.

Demgemäss ist das Verhältnis:

$As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
= 0.0740 : 0.4109 : 1.3222
= 1 : 5.55 : 17.88

Für die Formel As_2O_5, 6 MoO_3, 18 H_2O berechnet ist die procentische Zusammensetzung 16.22 pCt. As_2O_5, 60.93 pCt. MoO_3, 22.84 pCt. H_2O.

Die Differenz gegen die gefundenen Werte ist durch die stark syrupöse, schwer zu entfernende Mutterlauge bedingt, doch unterliegt es keinem Zweifel, dass hier die farblose Arsenmolybdänsäure As_2O_5, 6 MoO_3, 18 H_2O vorliegt.

Nach ihr traten die roten spiessigen Krystalle der Säure As_2O_5. 18 MoO_3, 28 H_2O auf. Die Analyse führte zu dem Ergebnis, dass in

0.4379 g Substanz 0.0417 $Mg_2As_2O_7$ = 7.06 pCt. As_2O_5

enthalten war, während die von Pufahl aufgestellte Formel der roten Säure 6.89 pCt. As_2O_5 verlangt.

Zum Schluss blieb eine krystallinische, molybdänsaurereiche, braungrüne Masse zurück, in der das Verhältnis der Säuren bestimmt wurde.

Die Masse, ungefähr 10 g, wurde mit Wasser aufgenommen und auf 200 ccm verdünnt.

Hiervon ergaben:

10 ccm 0.3982 g Rückstand,

50 ccm 0.2721 g $Mg_2As_2O_7$, in 10 ccm 0.05442 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.0404 g As_2O_5,

Differenz als MoO_3 = 0.3578 g MoO_3.

0.3982 g

Also verhält sich:

As_2O_5 : MoO_3

= 0.000175 : 0.002477

= 1 : 16.14 .

B. 12.5 ccm der Arsensäurelösung wurden ebenfalls andauernd mit Molybdänsäure gekocht. Die Lösung wurde von der rückständigen Molybdänsäure abfiltriert und in ihr das Verhältnis bestimmt:

10 ccm ergaben 1.6715 g Rückstand
10 ccm ergaben 1.6702 g Rückstand } = 1.6709 g im Mittel.

10 ccm ergaben 0.1917 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.1422 g As_2O_5,

Differenz als MoO_3 = 1.5287 g MoO_3.

1.6709 g

Hiernach verhalten sich:

As_2O_5 : MoO_3

= 0.000618 : 0.010616

= 1 : 17.64 .

Die Einwirkung war also hier weiter gegangen als bei dem obigen, das Verhältnis 1 : 12 ergebenden Versuch.

Aus der Mutterlauge krystallisierte zunächst wieder das schon beim vorigen Versuch beobachtete Ammoniaksalz aus und dann traten neben wenigen, schwach gelblich gefärbten Krystallen der farblosen Säure As_2O_5, 6 MoO_3, 18 H_2O hauptsächlich wieder die roten Spiesse As_2O_5, 18 MoO_3, 28 H_2O auf.

Wie bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsensaures Kali die bisher auf ganz anderem Wege dargestellten Kalisalze erhalten wurden, kann man auch durch Absättigen von Arsensäure die bisher bekannten, freien Säuren gewinnen. Es war daher zunächst festzustellen, ob durch Einwirkung von nur 6 Molekülen Molybdänsäure auf 1 Molekül As_2O_5, ebenso wie aus 2 Molekülen KH_2AsO_4 und 6 Molekülen MoO_3 die Verbindung K_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 5 H_2O entstand, hier die Säure As_2O_5, 6 MoO_3 + 18 H_2O gebildet wird.

In der That resultierte, als in

Versuch C die Einwirkung von 6 Molekülen MoO_3 auf 1 Molekül As_2O_5

untersucht wurde, nur die farblose Säure. Es wurden angewandt 25 ccm Arsensäurelösung (= 9.797 g As_2O_5) und 36.8 g MoO_3. Die

Lösung der Molybdänsäure erfolgte sehr rasch unter Zurücklassung eines sehr geringen Rückstandes, der abfiltriert wurde.

Aus der stark eingeengten Mutterlauge schossen bis zum Schluss nur die grossen, farblosen, quadratischen Tafeln der Säure As_2O_5. 6 MoO_3, 18 H_2O an.

Da das Kalisalz K_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 5 H_2O, wie oben ausführlich erörtert, aus Zwischenprodukten entstanden war und vor allem die wohl charakterisierte Verbindung K_2O, As_2O_5, 2 MoO_3 + 5 H_2O erhalten werden konnte, blieb nun bei der Arsensäure zu untersuchen, ob hier, wenn weniger als 6 Moleküle MoO_3 einwirken, auch intermediäre Produkte entstehen.

D. Einwirkung von 1 Molekül As_2O_5 auf 2 Moleküle MoO_3.

Es wurden angewandt 50 ccm Arsensäurelösung (= 19.59 g As_2O_5) und 24.54 g MoO_3. Die Molybdänsäure löste sich sehr schnell und vollständig auf, jedoch erstarrte die Mutterlauge, nachdem wieder die kleinen Krystalle des ammoniakhaltigen Salzes in geringer Menge aufgetreten waren, zu einer zähen, durchsichtigen, gummiartigen, amorphen Masse, die auch nicht aus Alkohol in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Mit Aether mischte sie sich gar nicht.

Der erhaltene Körper giebt somit keinen Anhaltspunkt dafür, dass eine einheitliche Verbindung vorliegt, doch ist dies durchaus nicht ausgeschlossen in Anbetracht der gänzlich veränderten Eigenschaften der Ausgangsmaterialien.

E. Einwirkung von 1 Molekül As_2O_5 auf 4 Moleküle MoO_3.

Es wurden angewandt 58.6 ccm Arsensäurelösung (= 22.97 g As_2O_5) und 57.6 MoO_3.

Die Molybdänsäure löste sich bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. Aus der stark eingeengten Lösung schied sich wieder das ammoniakhaltige Salz aus, diesmal in etwas grösserer Menge. In der sehr dickflüssigen Mutterlauge erschienen hierauf allem Anschein nach die quadratischen Tafeln der Säure As_2O_5, 6 MoO_3 + 18 H_2O. Da dieselben nicht von der zähen Mutterlauge zu befreien waren, wurde letztere durch Centrifugieren abgeschleudert und das Verhältnis der Säuren bestimmt, um eine Veränderung desselben zu konstatieren. Die Lauge wurde auf 250 ccm verdünnt, und hiervon ergaben:

25 ccm 0.3507 g Rückstand,
25 ccm 0.1545 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.1146 g As_2O_5,
Differenz als MoO_3 = 0.2361 g MoO_3.
0.3507 g

Es verhalten sich also:

$As_2O_5 : MoO_3$
= 0.000498 : 0.001639
= 1 : 3.29 .

Das Verhältnis der Komponenten in der Mutterlauge beweist deutlich, dass vorher die Säure $As_2O_5, 6MoO_3 + 18H_2O$ sich ausgeschieden haben musste (Verhältnis von As_2O_5 zu MoO_3 wie 1 zu 3 und vorher wie 1 zu 4), und es stimmt dieses Ergebnis vollständig mit den beim Kalisalz gemachten Erfahrungen überein, dass, sobald drei oder mehr Moleküle MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 bezw. 1 Molekül As_2O_5 einwirken, die Hexaverbindungen sich bilden. —

Es ist im Vorgehenden in ausführlicher Weise dargelegt worden, welche Produkte bei der Einwirkung von 0 bis 6 Molekülen MoO_3 auf Kaliumarseniat sich bilden und wie diese selbst sich gegen Molybdänsäure verhalten. Es war früher gleichfalls bei Versuch I gezeigt worden, dass wenn das Salz abgesättigt wird, die Verbindungen $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$, und $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$ entstehen. Es ist nunmehr das gegebene Bild zu vervollständigen und in

Versuch X—XIV die Einwirkung von 8, 10, 12, 14 und 16 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4

zu untersuchen.

Diese sämtlichen Versuche verliefen ganz analog.

Angewandt wurden für X 18 g KH_2AsO_4 und 57.6 g MoO_3, für die übrigen 9 g KH_2AsO_4 und 36 g bezw. 43.2 g, 50.4 g und 57.6 g MoO_3.

Die Molybdänsäure löste sich stets nach anhaltendem Kochen bis auf einen geringen bleibenden Rückstand.

Beim Eindampfen der jetzt gelb gefärbten Mutterlauge schied sich zunächst immer das Salz $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$, dessen Mengen den wachsenden Molybdänsäuremengen proportional abnahmen. Bei X betrug die Menge des nicht mit anderen Krystallen verunreinigten, ausgewaschenen und getrockneten Salzes 38.3 g. bei XI 12.7 g. bei XII 8.6 g, bei XIII 5.2 g. Bei XIV blieb der erste Anschuss des Salzes trotz des Auswaschens intensiv gelb, was früher nicht beobachtet worden war, und zeigte auch unter dem Mikroskop deutlich grössere Beimengungen amorpher Teile.

Nach dem Salz $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ traten stets, zu Anfang noch vermischt mit letzterem, die farblosen, quarzähnlichen Krystalle der bereits beschriebenen Verbindung $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$ in grösseren Mengen auf, denen in annähernd gleichen Quantitäten die ebenfalls schon früher beschriebenen, gelben rhomboëdrischen Krystalle des Salzes $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + H_2O$ folgten. Zum Schluss traten dann bei allen Versuchen die dunkelroten Spiesse der Säure $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$ auf.

Die nochmals durchgeführte Analyse derselben ergab:

In 1.1236 g Substanz	0.0005 g Pt	=	0.02 pCt.	K_2O,
» 0.7554 g »	0.0723 g $Mg_2As_2O_7$	=	7.10 »	As_2O_5,
» 0.5066 g »	0.0791 g Glühverlust	=	15.61 »	H_2O,
	Differenz also MoO_3	=	77.27 »	MoO_3.
			100.00 pCt.	

Zieht man für 0.02 pCt. K_2O die der Formel K_2O, As_2O_5, $18\,MoO_3$ $25\,H_2O$ entsprechenden Werte ab, für As_2O_5 0.05 pCt., für MoO_3 0.55 pCt., für H_2O 0.9 pCt., so berechnet sich das Verhältnis von:

$$\begin{aligned} &As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = \; &0.0306 : 0.5327 : 0.8622 \\ = \; &1 \quad : 17.41 : 28.14. \end{aligned}$$

Im Vorangehenden sind die Körper, die entstehen, wenn Molybdänsäure auf Monokaliumarseniat einwirkt, erörtert worden.

Nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten müssen bei der Behandlung von K_2HAsO_4 und K_3AsO_4 mit Molybdänsäure andere Verbindungen entstehen bezw. ein anderer Verlauf der Reaktion eintreten. Eine so erschöpfende Behandlung dieses Abschnittes der Arbeit wie die des vorigen schien nicht erforderlich. Demgemäss wurde zunächst

B. Die Einwirkung der Molybdänsäure auf K_2HAsO_4

untersucht, wobei KH_2AsO_4 mit der berechneten Menge K_2CO_3 versetzt wurde.

Versuch XV. Absättigung von K_2HAsO_4 mit MoO_3.

250 ccm einer Lösung von 36 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) und 13.8 g K_2CO_3 ($^1/_2$ Mol.) in 1000 ccm, also 10.9 g K_2HAsO_4 wurden mit Molybdänsäure andauernd gekocht, nachdem in der angewandten Lösung zur Kontrolle das Verhältnis bestimmt worden war; hierbei ergaben:

10 ccm	0.3587 g Pt	=	0.1729 g K_2O,
10 ccm	0.2889 g $Mg_2As_2O_7$	=	0.2143 g As_2O_5.

Es verhält sich also:

$$\begin{aligned} &K_2O \; : \; As_2O_5 \\ = \; &0.00184 : 0.000931 \\ = \; &1.97 \; : \; 1 \; . \end{aligned}$$

Der nach dem Kochen verbleibende, abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand enthielt Arsensäure. Die Lösung enthielt in:

10 ccm	0.7850 g Rückstand,		
in 10 ccm	0.0791 g Pt	=	0.0381 g K_2O,
in 10 ccm	0.0853 g $Mg_2Ag_2O_7$	=	0.0633 g As_2O_5,
	Differenz als MoO_3	=	0.6836 g MoO_3.
			0.7850 g

Also ergiebt sich das Verhältnis:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3$$
$$= 0.0004053 : 0.0002751 : 0.004747$$
$$= 1.47 : 1 : 17.26.$$

Das Verhältnis der Komponenten in der erhaltenen Lösung zeigt, dass beim Kochen nicht nur, wie bereits erwähnt, Arsensäure, sondern auch Kali dem angewandten Salze entzogen worden, da in letzterem sich $K_2O . As_2O_5$ wie 2 : 1, in der Lösung wie 1.5 : 1 verhalten.

In welcher Form dies der Fall ist, ist mit einiger Sicherheit aus den Produkten, die beim Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden, zu ersehen; es scheidet sich ein feines, aus gelben Nadeln bestehendes Krystallmehl, jedenfalls die von Pufahl untersuchte Verbindung $3K_2O, As_2O_5, 24MoO_3 + 12H_2O$ aus, worauf dann bei weiterem Einengen die Verbindungen $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$ und $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$ und zum Schluss die rote Säure $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$ auskrystallisierten.

Versuch XVI. Einwirkung von 2 Molekülen K_2HAsO_4 auf 2 Moleküle MoO_3.

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu konstatieren, ob eine der Verbindung $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$ analoge Verbindung $2K_2O, As_2O_5, 2MoO_3$ darstellbar sei. Das Ergebnis war ein negatives, denn, als 250 ccm der Lösung von K_2HAsO_4, enthaltend 10.9 g, mit 7.17 g MoO_3 gekocht wurden, schied sich beim Erkalten eine dicke, breiartige Masse aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei der Analyse ergab:

Aus 0.4680 g	Substanz	0.1472 g	Pt	= 15.16 pCt.	K_2O,
» 0.8155 g	»	0.1336 g	$Mg_2As_2O_7$	= 12.15 »	As_2O_5,
» 0.6515 g	»	0.1516 g	Glühverlust	= 23.26 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 49.43 »	MoO_3.
				100.00 pCt.	

Es verhalten sich demnach:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.1612 : 0.0528 : 0.3432 : 1.2922$$
$$= 3.05 : 1 : 6.50 : 24.47$$

Es bildete sich also jedenfalls der Körper $3K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 25H_2O$, der folgende Werte verlangt 15.44 pCt. K_2O, 12.59 pCt. As_2O_5, 47.32 pCt. MoO_3, 24.64 pCt. H_2O.

Hierauf bildeten sich noch geringe, weisse Ausscheidungen und zum Schluss grosse, farblose, sehr wenig Molybdän haltende, prismatische Krystalle, die sich in einer dickflüssigen, Papier nicht netzenden und ganz schwach alkalischen Lauge befanden. Die Lauge wurde abgegossen und die Krystalle in Wasser auf 250 ccm gelöst.

Die Lösung der Krystalle reagierte sauer und ergab bei der Analyse:

In 50 ccm 0.2286 g K_2SO_4 = 0.11348 g K_2O,
» 50 ccm 0.3747 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.27798 g As_2O_5.

Hiernach verhält sich:

K_2O : As_2O_5
= 0.001207 : 0.001208
= 1 : 1.0008 .

Die Lauge erstarrte neben Schwefelsäure. Zu 100 ccm gelöst ergab sie schwach alkalische Reaktion und enthielt:

In 25 ccm 0.2359 g K_2SO_4 = 0.12743 g K_2O,
» 25 ccm 0.2251 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.16700 g As_2O_5.

Demgemäss ist das Verhältnis von:

K_2O : As_2O_5
= 0.001355 : 0.000726
= 1.866 : 1 .

Es hatte sich also bei der Einwirkung der Molybdänsäure neben der Verbindung $3K_2O$, As_2O_5, $6MoO_3 + 25H_2O$ das Monokaliumarseniat gebildet und es war unzersetztes, nicht gut krystallisierendes K_2HAsO_4 in der Mutterlauge geblieben, d. h. nicht in Reaktion getreten. Es lagen also die Verhältnisse ganz ähnlich denen in Versuch III.

Um

C. Die Einwirkung von MoO_3 auf K_3AsO_4

kennnen zu lernen, wurde in

Versuch XVII. Die Absättigung von K_3AsO_4 mit MoO_3

untersucht und zu diesem Zwecke 1.8 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) mit 1.38 g wasserfreiem K_2CO_3 (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann mit Molybdänsäure abgesättigt.

Nach Filtration des Rückstandes ergaben sich nur die quarzähnlichen Krystalle des Salzes $3K_2O$, As_2O_5, $18MoO_3 + 26H_2O$.

Um festzustellen, ob bei ungenügender Menge Molybdänsäure die oft erwähnten Zwischenprodukte entstehen, wurde in Versuch

XVIII. Die Einwirkung von 2 Molekülen K_3AsO_4 auf 6 Moleküle MoO_3

untersucht. Es wurden 18 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) mit 13.8 g wasserfreiem K_2CO_3 (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann 43.2 g MoO_3 (6 Mol.) eingetragen. Schon beim Eintragen der Molybdänsäure bildete sich eine starke, weisse Trübung. Da die Flüssigkeit beim Kochen ausserordentlich stark stiess, wurde sie unter starker Verdünnung durch hindurchgeleiteten Wasserdampf an-

dauernd auf Siedetemperatur gehalten. Beim Erkalten bildete sich ausser einem festeren, vermutlich noch ungelöste Molybdänsäure enthaltenden Bodensatz eine flockige Fällung, die unter Zurücklassung des schweren Bodensatzes abgesaugt, zuerst auf Thon und dann zerrieben zwischen Papier getrocknet wurde. Die Analyse ergab:

In 0.3388 g Substanz	0.1370 g Pt	= 19.49 pCt.	K_2O,
» 0.3730 g »	0.0785 g $Mg_2As_2O_7$	= 15.61 »	As_2O_5,
» 0.6227 g »	0.0587 g Glühverlust	= 9.42 »	H_2O,
	Differenz als MoO_3	= 55.48 »	MoO_3.
		100.00	

Es verhalten sich:

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.2073 : 0.0678 : 0.3852 : 0.5233$$
$$= 3.057 : 1 : 5.68 : 7.72.$$

Die übrige Mutterlauge ergab zum Schluss, nachdem einige geringe weisse Ausscheidungen stattgefunden, grosse, vollständig molybdänfreie Krystalle von KH_2AsO_4 in syrupöser Flüssigkeit. Auch hier war das Ergebnis also das erwartete.

Zweiter Abschnitt.

Die mit den Kalisalzen gewonnenen Ergebnisse veranlassten dazu, auch Versuche mit Natriumarseniaten anzustellen, bei denen folgende Gesichtspunkte innegehalten wurden:

Es sollte festgestellt werden, ob eine der neu aufgefundenen Kaliverbindung $K_2O, As_2O_5, 2\,MoO_3 + 5\,H_2O$ entsprechende Natronverbindung existiert, ob sich ferner das Salz $Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 12\,H_2O$ analog dem Kalisalz glatt aus den Komponenten bildet, ob drittens bei weiterer Zufuhr von Molybdänsäure die höher sauren Salze und freie Säure entsteht und ob den amorphen weissen Produkten entsprechende Natronverbindungen existieren.

A. Einwirkung von Molybdänsäure auf Mononatriumarseniat.

Von den Natronsalzen der Arsensäure krystallisiert am besten das von der Zusammetzung $Na_2HAsO_4 + 7\,H_2O$. Es wurden daher, als in

Versuch XIX die Einwirkung von 1 Molekül $Na_2H_2AsO_4$ auf 2 Moleküle MoO_3

untersucht wurde, 62.4 g $Na_2HAsO_4 + 7\,H_2O$ (2 Mol.), 58.7 ccm Arsensäurelösung (= 23.0 g) (1 Mol.) und 57.6 g MoO_3 (4 Mol.) mit einander gekocht und die Lösung eingedampft.

Hierbei trat nun ein überraschendes Ergebnis ein. Es trat keine Spur von weissen, amorphen Massen auf, und aus der stark eingeengten Lösung krystallisierten lediglich grosse, farblose, quadratische Säulen, die durch Centrifugieren von der Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier getrocknet und in einzelnen Anschüssen analysiert wurden:

I. Anschuss:

0.7349 g	Substanz ergaben	0.1568 g Na_2SO_4	= 9.31 pCt.	Na_2O,
0.7624 g	» »	0.3366 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.96 »	As_2O_5,
0.7878 g	» »	0.1282 g Glühverlust	= 16.26 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 42.47 »	MoO_3.
			100.00	

Demgemäss verhalten sich:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1501 : 0.1389 : 0.2949 : 0.9033$
$= 1.08 : 1 : 2.123 : 6.50$

II. Anschuss:

0.6181 g	Substanz ergaben	0.1428 g Na_2SO_4	= 10.09 pCt.	Na_2O,
1.5534 g	» »	0.7129 g $Mg_2As_2O_7$	= 34.04 »	As_2O_5,
0.9829 g	» »	0.1356 g Glühverlust	= 13.79 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 42.08 »	MoO_3.
			100.00	

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1629 : 0.1480 : 0.2921 : 0.7661$
$= 1.100 : 1 : 1.973 : 5.176.$

III. Anschuss:

Es ergaben:

0.5678 g	Substanz	0.1201 g Na_2SO_4	= 9.23 pCt.	Na_2O,
0.7568 g	»	0.3212 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.48 »	As_2O_5,
0.6030 g	»	0.1184 g Glühverlust = 19.62 pCt. H_2O	= 19.63 »	H_2O,
0.5921 g	»	0.1163 g Glühverlust = 19.64 » H_2O		
		Differenz als MoO_3	= 39.66 »	MoO_3.
			100.00	

Es verhalten sich:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.1488 : 0.1369 : 0.2754 : 1.0905$
$= 1.086 : 1 : 2.013 : 7.96.$

IV. Anschuss.

0.5462 g	Substanz ergaben	0.1133 g Na_2SO_4	= 9.05 pCt.	Na_2O,
0.4929 g	» »	0.2076 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.24 »	As_2O_5,
0.6908 g	» »	0.1389 g Glühverlust	= 20.10 »	H_2O,
		Differenz als MoO_3	= 39.61 »	MoO_3.
			100.00	

Für die Formel Na_2O, As_2O_5, 2 MoO_3 + 8 H_2O ist die prozentische Zusammensetzung 8.56 pCt. Na_2O, 31,62 pCt. As_2O_5, 39.64 pCt. MoO_3, 19.75 pCt. H_2O.

Es war somit in diesem Falle, im Gegensatz zu dem analogen Versuch mit Kaliumarseniat, eine glatte Bildung des neuen Salzes erfolgt.

Dasselbe trat ein, als in Versuch

XX 2 Moleküle NaH_2AsO_4 mit 6 Molekülen MoO_3

behandelt wurden. Es wurden angewandt 31.2 g Na_2HAsO_4 + 7 H_2O (2 Mol.), 29.3 ccm Arsensäurelösung (= 11.5 g As_2O_5) (1 Mol.) und 86.4 g MoO_3. Der nach längerem Kochen bleibende Rest wurde abfiltriert und die schwach grünlich gefärbte Lösung eingedampft. Aus der stark eingeengten Mutterlauge krystallisierten bis zum Schluss grosse, farblose, quadratische Säulen, die durch Abpressen mit Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und analysiert wurden:

0.4420 g	Substanz ergaben	0.0506 g Na_2SO_4	= 4.99 pCt.	Na_2O,
0.6106 g	»	»	0.1410 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.13 »	As_2O_5,
0.5304 g	»	»	0.0815 g Glühverlust	= 15.36 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 62.52 »	MoO_3.
				100.00	

Es verhalten sich:

$$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 0.08048 : 0.0745 : 0.4342 : 0.8533$$
$$= 1.080 : 1 : 5.841 : 11.45.$$

Die Formel Na_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 12 H_2O verlangt folgende Werte 4.52 pCt. Na_2O, 16.76 pCt. As_2O_5, 62 97 pCt. MoO_3, 15.75 pCt. H_2O.

Es entsteht also auch hier auf ganz anderem als dem bisher eingeschlagenen Wege der Körper Na_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 12 H_2O.

Als ferner in

Versuch XXI 2 Moleküle NaH_2AsO_4 mit 9 Molekülen MoO_3

behandelt und zu diesem Zweck 15.45 g des Natronsalzes Na_2O, As_2O_5, 6 MoO_3 + 12 H_2O mit 4.87 g MoO_3 gekocht wurden, ergab die gelbgrüne Lösung, nachdem mehrfach das unveränderte Natronsalz auskrystallisiert war, zum Schluss grosse, intensiv gelbe, monokline Krystalle in einer dunkelgrünen, schwach krystallinischen Masse. Die Krystalle ergaben bei der Analyse in:

0.7913 g	Substanz	0.0807 g Na_2SO_4	= 4.45 pCt.	Na_2O,
in 0.8597 g	»	0.1149 g Glühverlust	= 13.36 »	H_2O,
» 0.3427 g	»	0.0457 g Glühverlust	= 13.33 »	H_2O,

sind also identisch mit den von Pufahl erhaltenen, monoklinen Krystallen der Verbindung $3\,Na_2O, 3\,H_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 21\,H_2O$, die 5.28 pCt. Na_2O und 12.57 pCt. H_2O enthalten.

Versuch XXII. 2 Moleküle NaH_2AsO_4 + 12 Moleküle MoO_3.

18.2 g $NaH_2AsO_4 + H_2O$ (1 Mol.) wurden mit 86.4 g MoO_3 (6 Mol.) gekocht. Ein geringer Rückstand wurde abfiltriert. Nachdem sich wieder eine grössere Menge des Salzes $Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 12\,H_2O$ ausgeschieden hatte, krystallisierten aus der schon ziemlich weit eingeengten Mutterlauge die gelben, monoklinen Krystalle der Verbindung $3\,Na_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 24\,H_2O$.

Die restierende Mutterlauge erstarrte zu einem dunkelgrünen, schmierenden, verschiedene Krystalle enthaltenden Brei, in dem die spiessigen Krystalle der roten Säure $As_2O_5, 18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ bemerkt wurden, die aber nicht isoliert werden konnten. Infolgedessen wurde die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkalium umgesetzt. Es entstand zunächst ein starker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der durch starke Verdünnung und Kochen zum grössten Teil gelöst wurde. Das Filtrat ergab neben weissem, schwach krystallinischem Pulver die Krystalle des Kaliumsalzes $3\,K_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 26\,H_2O$ in sehr grosser Menge.

In der Masse war also im Wesentlichen das Natronsalz $3\,Na_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 24\,H_2O$ vorhanden.

Hier verlaufen also die Reaktionen analog denen der Kaliumverbindungen. Allerdings treten bei letzteren neben $3\,K_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 26\,H_2O$ und roter Säure $As_2O_5, 18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ die gelben Krystalle des Salzes $K_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 25\,H_2O$ auf, während hier neben der freien Säure nur das Natronsalz $3\,Na_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 24\,H_2O$ und durch Umsetzung der Lauge mit Chlorkalium nur das entsprechende Kalisalz entsteht. Dies war aber zu erwarten, da beim Natrium nach den Versuchen von Pufahl nur die eine Verbindung $3\,Na_2O, As_2O_5, 18\,MoO_3 + 24\,H_2O$ bekannt ist.

B. Einwirkung von Molybdänsäure auf Na_2HAsO_4.

Es wurde in

Versuch XXIII die Einwirkung von 2 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle Na_2HAsO_4

untersucht, um zu ermitteln, ob auch hierbei kein weisses Zwischenprodukt auftrat.

Als 36.4 g $NaH_2AsO_4 + H_2O$ (1 Mol.) mit 10.6 g wasserfreiem Na_2CO_3 ($^1/_2$ Mol.) versetzt und mit 28.8 g MoO_3 (1 Mol.) gekocht

wurden, schied sich aus der eingedampften Lösung ein starker, aus feinen kurzen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf Thon getrocknet, zerrieben und zwischen Papier nochmals getrocknet wurde.

Analyse I:

0.7446 g	Substanz	ergaben	0.2223 g Na_2SO_4	= 13.02 pCt.	Na_2O,
0.5118 g	»	»	0.1110 g $Mg_2As_2O_7$	= 16.09 »	As_2O_5,
1.0304 g	»	»	0.1355 g Glühverlust	= 13,15 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 57.73 »	MoO_3.
				100.00	

Es ergiebt sich das Verhältnis:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.2101 : 0.0699 : 0.4009 : 0.7305$
$= 3.005 : 1 : 5.73 : 10.45.$

Analyse II:

0.3788 g	Substanz	ergaben	0.1116 g Na_2SO_4	= 12.86 pCt.	Na_2O,
0.3885 g	»	»	0.0855 g $Mg_2As_2O_7$	= 16.32 »	As_2O_5,
0.3533 g	»	»	0.0493 g Glühverlust	= 13.95 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 56.87 »	MoO_3.
				100.00	

Es verhalten sich:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.2074 : 0.0709 : 0.3949 : 0.7750$
$= 2.92 : 1 : 5.57 : 10.93.$

Der zweite Anschuss bestand ebenfalls aus feinen kleinen Nadeln, die ebenso behandelt wurden.

Analyse III:

0.6398 g	Substanz	ergaben	0.1878 g Na_2SO_4	= 12.65 pCt.	Na_2O,
0.5301 g	»	»	0.1123 g $Mg_2As_2O_7$	= 15.71 »	As_2O_5,
1.0386 g	»	»	0.1476 g Glühverlust	= 14.21 »	H_2O,
			Differenz als MoO_3	= 57.43 »	MoO_3.
				100.00	

Demnach ist das Verhältnis:

$Na_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$
$= 0.2040 : 0.0683 : 0.3981 : 0.7894$
$= 2.987 : 1 : 5.828 : 11.55.$

Die Formel des Salzes ist also:

$3\,Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 11\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
Na_2O	12.58	13.03	12.86	12.65	pCt.
As_2O_5	15.56	16.09	16.32	15.71	»
MoO_3	58.45	57.73	56.87	57.43	»
H_2O	13.41	13.15	13.95	14.21	»
	100.00	100.00	100.00	100.00	

Zum Schluss blieb, nachdem noch geringe, weisse Ausscheidungen stattgefunden, eine dicke, wenig Molybdän enthaltende, stark saure Mutterlauge zurück, die, mit Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, ergab:

In 25 ccm 1.2814 g Rückstand,
» 25 ccm 1.2158 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.9020 g As_2O_5,
» 25 ccm 0.7723 g Na_2SO_4 = 0.33718 g Na_2O,
Differenz als MoO_3 = 0.0422 g MoO_3.
1.28140

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

Na_2O : As_2O_5 : MoO_3
= 0.005438 : 0.003922 : 0.000293
= 18.56 : 13.38 : 1 .

Es wurde somit in diesem Versuch eine der Kaliumverbindung $3\,K_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 25\,H_2O$ entsprechende mikrokrystallinische Verbindung $3\,Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 11\,H_2O$ erhalten, ferner hinterblieb in der Mutterlauge wieder wie bei dem entsprechenden Versuch XVI, ein Gemenge von Na_2HAsO_4 und NaH_2AsO_4, denn es ist das Verhältnis in der Mutterlauge

= 18.56 : 13.38 : 1

oder nach Abzug der der Verbindung $3\,Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3$ entsprechenden Menge der Komponenten, also $0.5\,Na_2O$, $0.17\,As_2O_5$, $1\,MoO_3$

= 18.06 : 13.17,

ein Verhältnis, das ziemlich genau auf $3\,Na_2O$, $2\,As_2O_5$ also auf $2\,Na_2O, As_2O_5 + Na_2O, As_2O_5$ stimmt.

Als schliesslich in

Versuch XXIV die Einwirkung von 2 Molekülen Na_2HAsO_4 auf 6 Moleküle MoO_3

untersucht wurde und zu diesem Zweck 19.04 g des Natronsalzes $Na_2O, As_2O_5, 6\,MoO_3 + 12\,H_2O$ (1 Mol.) mit 1.46 g wasserfreiem Na_2CO_3 ($^1/_2$ Mol.) versetzt und eingedampft wurden, krystallisierte die Lösung nicht, obwohl sie auf ein ganz kleines Volum eingeengt wurde und erstarrte zu einer glasigen, sehr zähen Masse. Infolgedessen wurde versucht, dieselbe mit verschiedenen Substanzen umzusetzen, um eventuell ein krystallisierendes Produkt zu erhalten.

Es ergab die Umsetzung:

mit KCl: einen dicken, weissen Niederschlag,

mit $BaCl_2$: ebenfalls einen solchen,

mit NH_4Cl: die Flüssigkeit bleibt klar, scheidet aber beim Verdunsten einen weissen, amorphen Körper aus,

mit $CaCl_2$: die klar bleibende Flüssigkeit gab beim Eindunsten ein nur schwach krystallinisches gelatinöses Produkt,

mit Alkohol: eine gelbe, amorphe Ausscheidung, unter schnell eintretender Reduktion; der in Wasser gelöste Niederschlag gab beim Verdunsten wieder glasige Masse,

mit Alkohol und Wasser: der durch Alkohol entstehende Niederschlag wurde mit soviel Wasser versetzt, dass er sich gerade löste, und die Lösung verdunstet; doch gab auch sie nur glasige Masse,

mit Aether: die Flüssigkeit mischt sich nicht, sondern setzt sich nach starkem Schütteln in kleinen öligen Tropfen und unter starker Reduktion ab.

Es liess sich also auf diesem Wege nicht konstatieren, ob in dem erhaltenen Produkt ein einheitlicher Körper vorlag.

Es seien die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit kurz zusammengefasst:

Die Verbindungen, die bisher nur auf einem Wege dargestellt wurden, der als eigentümlich für die komplexen Säuren und deren Salze galt, können auch durch direkte Behandlung von Arseniaten mit Molybdänsäure gewonnen werden, und neben diesen werden hierbei auch bis dahin unbekannte Produkte erhalten, deren am besten definierte die Verbindungen vom Typus:

$$R_2O,\ As_2O_5,\ 2\,MoO_3 + x\,aq\ (R = K, Na, NH_4\ ^1))$$

sind.

Diesen schliessen sich die amorphen, weissen Produkte und folgende bekannte Verbindungen an:

$$R_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + x\,aq.,$$
$$3\,R_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + x\,aq.,$$
$$R_2O,\ As_2O_5,\ 18\,MoO_3 + x\,aq.,$$
$$3\,R_2O,\ As_2O_5,\ 18\,MoO_3 + x\,aq.,$$
$$As_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 18\,H_2O,$$
$$\text{und}\ As_2O_5,\ 18\,MoO_3 + 28\,H_2O.$$

Vorliegende Arbeit wurde im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin, Chausséestrasse 2e angefertigt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu Teil gewordene, liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Auch eine Ammoniumverbindung wurde auf anderm Wege erhalten.

Thesen.

I.

Nur vergleichende Mineralanalysen derselben Spezies von verschiedenen Fundorten geben Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution der Mineralkörper.

II.

Zur Erklärung der mehrfachen Bindung von Kohlenstoffatomen ist die Annahme Bayer's, dass die Valenzen aus ihrer normalen Richtung abgelenkt sind, nicht erforderlich.

III.

Ferro- und Ferricyankalium sind keine Doppelsalze.

Vita.

Natus sum ego, Felix Mach, Tilsae in urbe Borussiae orientalis, die XXI mensis Novembris a. h. s. LXVIII patre Adolpho, matre Johanna, e gente Morgen. Fidei addictus sum evangelicae.

Gymnasii realis Tilsitani disciplina et eruditione per decem annos et sex menses usus maturitatis testimonio adeptus reliqui mense Septembre a. h. s. LXXXVII. Deinde civis almae matris Albertinae Regiomontani inscriptus sum. Ibidem cum per duos annos studiis rerum naturalium me dedissem, civibus universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum.

Docuerunt me Dilthey, Friedheim, Kundt, Lossen, Rammelsberg, Volkmann, Zeller.

Quibus praeceptoribus illustrissimis et optime de me meritis gratias ago quam maximas.